Cle. e. 136

Kurzes Lehrbuch

der

Anorganischen Chemie.

Kurzes Lehrbuch

der

Anorganischen Chemie

wesentlich für

Studirende auf Universitäten und Polytechnischen Schulen sowie zum Selbstunterricht

von

Prof. Dr. V. v. Richter.

Mit 62 Holzschnitten und einer Spectraltafel.

Bonn, 1875.
Verlag von Max Cohen & Sohn.
(Fr. Cohen.)

BIBLIOTHECA BAMBERGENSIS

Das Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen behalten sich Verfasser und Verleger vor.

AUGUST KEKULÉ

IN HOHER VEREHRUNG

gewidmet

vom Verfasser.

Vorwort.

Vorliegendes Lehrbuch verfolgt ein wesentlich didaktisches Ziel. Es soll dem Anfänger ein auf den neuesten Ansichten der Wissenschaft beruhendes, klares und deutliches Bild der allgemeinen, sogenannten anorganischen Chemie geben und ihn zu einem selbstthätigen, denkenden Erfassen der chemischen Erscheinungen anregen. Hierzu ist eine systematische Darstellung der neuesten Resultate nicht genügend; es müssen zugleich die Methoden entwickelt werden, nach denen diese Resultate erhalten sind; es müssen namentlich die Beziehungen zwischen Thatsache und Theorie klargelegt werden, um dem Anfänger eine bewusste Auffassung und richtige Würdigung der letztern zu ermöglichen.

Betrachtet man die jetzt existirenden elementaren Lehrbücher der anorganischen Chemie, so gewahrt man in fast allen eine strenge Sonderung zwischen Thatsache und Theorie. Gewöhnlich werden die einzelnen chemischen Körper in einem speciellen Theile rein descriptiv

abgehandelt, während alle Verallgemeinerungen und Abstractionen in Einleitungen dargelegt werden, die für den Anfänger anerkanntermassen kaum verständlich sind, deren mehr oder weniger dogmatische Entwickelung aber leicht in demselben die irrthümliche Ansicht von der Abgeschlossenheit der chemischen Theorien hervorrufen und dadurch einem selbstthätigen kritischen Erfassen derselben hinderlich sein kann. Die Chemie ist nun nicht mehr eine bloss descriptive Wissenschaft; Empirie und Abstraction sind in ihr auf's engste verbunden. Andererseits aber ist sie noch nicht zu der Abgeschlossenheit gelangt, wo es möglich wäre, von wenigen allgemeinen Grundsätzen aus die einzelnen Erscheinungen deductiv abzuleiten. Eine dogmatische Behandlung derselben und namentlich der jetzt im Vordergrunde stehenden Lehre von der Atomverkettung ist daher noch nicht gut möglich.

Die Ausgleichung der in den Lehrbüchern herrschenden Sonderung zwischen Thatsache und Theorie, die richtige Feststellung ihrer Beziehungen zu einander ist gegenwärtig fast ausschliesslich dem chemischen Unterrichte überlassen, welcher freilich nicht entbehrt oder ersetzt werden kann. Es wird aber ein elementares Lehrbuch, in welchem der Studirende das Gehörte nachlesen und das nöthigenfalls zum Selbstunterricht dienen kann, als fühlbares Bedürfniss empfunden. Es dürfte daher vorliegendes Lehrbuch eine Lücke in der chemischen Literatur ausfüllen.

In der Absicht, dem Anfänger ein einheitliches Gesammtbild zu geben, bin ich besonders bestrebt gewesen, die der wissenschaftlichen Chemie zu Grunde liegenden Verallgemeinerungen und Theorien möglichst einfach und klar, rein inductiv aus den Thatsachen zu entwickeln — nicht als etwas Abgeschlossenes, sondern als einen nothwendigen, wenn auch unvollendeten Ausdruck der factischen Verhältnisse, welcher einer weiteren Entwickelung bedarf. Ferner bin ich bemüht gewesen, das für den Anfänger fast erdrückende Material so viel als möglich zu gruppiren, die gegenseitigen Beziehungen der Erscheinungen hervorzuheben und in allgemeine Gesichtspunkte zusammenzufassen, um so stets einen möglichst freien Ueberblick zu gewinnen. In dieser Beziehung erweist sich das auf der Atomgewichtsgrösse beruhende periodische System der Elemente als ein wichtiges Hülfsmittel zur Erfassung der früher zusammenhangslosen Thatsachen. Obgleich dieses System noch nicht zum Abschluss gelangt ist, so giebt dasselbe schon jetzt ein so anschauliches Bild von dem Gesammtverhalten der Elemente, dass demselben nicht länger wohl die Aufnahme in chemische Lehrbücher verweigert werden darf. Zur Unterstützung dieses, führe ich folgenden Ausspruch von Lothar Meyer (Moderne Theorien der Chemie 1872) an: „Es ist wohl heute unzweifelhaft, dass die auf den Atomgewichtszahlen basirte Systematik der Elemente die Grundlage einer künftigen vergleichenden Affinitätslehre sein und bleiben wird.“ Eine mehrjährige

Erfahrung in der Lehrthätigkeit hat mich von der anregenden, didaktischen Bedeutung des periodischen Systems der Elemente überzeugt.

Bei der Abfassung dieses Lehrbuches habe ich die Bedürfnisse des ersten chemischen Unterrichts auf Universitäten und polytechnischen Schulen im Auge gehabt, glaube aber, dass dasselbe auch in andern Lehranstalten nützlich sein kann; es ist deshalb alles weniger wichtige mit kleiner Schrift gedruckt.

V. v. Richter.

Bonn, Januar 1875.

Inhalts - Verzeichniss.

Einleitung.

Begriff der Chemie. 1. Chemische Elemente 4. Princip der Erhaltung der Substanz 5. Princip der Erhaltung der Kraft. Chemische Energie 6. Bedingungen der chemischen Einwirkung 8. Chemische Zeichen und Formeln 10.

Specieller Theil.

Klassification der Elemente 13.

Wasserstoff 14. Reinigen und Trocknen der Gase 16. Apparate zum Aufsammeln der Gase 19.

Gruppe der Halogene 23.

Chlor 23. Brom 28. Jod 30. Fluor 31. Allgemeine Charakteristik der Halogene 32.

Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff 33.

Chlorwasserstoff 33. Säuren, Basen, Salze 36. Bromwasserstoff 38. Jodwasserstoff 39. Fluorwasserstoff 41. Charakteristik der Halogenwasserstoffe 43.

Verbindungen der Halogene untereinander 45.

Gewichtsverhältnisse bei der Vereinigung der Elemente. Gesetz der constanten Proportionen. Atomistische Hypothese 45.

Gasdichten der Körper. Volumverhältnisse bei der Vereinigung der Gase. Atomistische Moleculartheorie 49.

Gruppe des Sauerstoffs 58.

Sauerstoff 58. Oxydation u. Reduction 62. Ozon 64. Isomerie 67.

Verbindungen des Sauerstoffs mit Wasserstoff. Wasser 68. Dissociation 74. Quantitative Zusammensetzung des Wassers, Atomgewicht des Sauerstoffs 76. Wasserstoffhyperoxyd 81. Chemische Molecüle 83.

Schwefel 84. Molecüle der Elemente 87. Schwefelwasserstoff 89. Wasserstoffhypersulfid 92.

Verbindungen des Schwefels mit den Halogenen 93.

Selen 94. Tellur 96.

Charakteristik der Elemente der Sauerstoffgruppe 97.

Gruppe des Stickstoffs 98.

Stickstoff 98. Atmosphärische Luft 100. Messen der Gase 105. Diffusion der Gase 107.

Verbindungen mit Wasserstoff. Ammoniak 109, Atomgewicht des Stickstoffs 114. Hydroxylamin 116.

Verbindungen des Stickstoffs mit den Halogenen 117.

Phosphor 118. Verbindungen mit Wasserstoff 121. Verbindungen mit den Halogenen 124.

Arsen 127. Arsenwasserstoff 128. Verbindungen mit den Halogenen 131.

Antimon 131. Antimonwasserstoff 132. Verbindungen mit den Halogenen 133.

Charakteristik der Elemente der Stickstoffgruppe 135.

Vanadin, Niob, Tantal 134.

Gruppe des Kohlenstoffs 136.

Kohlenstoff 136. Verbindungen mit Wasserstoff 138. Methan 139. Atomgewicht des Kohlenstoffs 140. Aethan 141. Aethylen 141. Acetylen 142. Natur der Flamme 142.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Halogenen 147.

Silicium 148. Siliciumwasserstoff 149. Verbindungen mit den Halogenen 150.

Zinn 153. Zinnchloride 154.

Atom und Molecül 156. *Bestimmung der Moleculargrössen aus den chemischen Reactionen* 158.

Quantivalenz der Elemente. Chemische Structur 160.

Sauerstoffverbindungen der Metalloide 168.

Sauerstoffverbindungen der Halogene 170.

Sauerstoffverbindungen des Chlors 170. Chloroxyd. Unterchlorige Säure 171. Chlortrioxyd. Chlorige Säure 172. Chlortetroxyd 172. Chlorsäure 173. Ueberchlorsäure 174.

Sauerstoffverbindungen des Broms und Jods 174.

Sauerstoffverbindungen der Elemente der Schwefelgruppe 177.

Sauerstoffverbindungen des Schwefels 177. Schwefeldioxyd 178. Schweflige Säure 180. Schwefeltrioxyd 181. Schwefelsäure 181. Dischwefelsäure 106. Chloranhydride der Schwefelsäure 187. Polythionsäuren 188. Thioschwefelsäure 189.

Sauerstoffverbindungen des Selens und Tellurs 190.

Sauerstoffverbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe 191.

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs 192. Salpetersäure 193. Stickstoffpentoxyd 196. Stickstofftrioxyd 196. Salpetrige Säure 197. Stickstofftetroxyd 197. Stickstoffoxyd 200. Stickstoffoxydul 202.

Sauerstoffverbindungen des Phosphors 203. Unterphosphorige Säure 205. Phosphorige Säure 205. Phosphorsäuren 206. Phosphorpentoxyd 208. Chloranhydride der Phosphorsäure 209.

Sauerstoffverbindungen des Arsens 210. Arsentrioxyd 211. Arsensäure 212.

Verbindungen des Arsens mit Schwefel 213. Sulfosalze 214.

Sauerstoffverbindungen des Antimons 214. Antimonoxyd 215. Antimonsäure 216. Antimonsulfide 217.

Sauerstoffverbindnngen der Elemente der Kohlenstoffgruppe 218.

Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs 219. Kohlendioxyd 219. Kohlenoxyd 223.

Schwefelverbindungen des Kohlenstoffs 224. Cyanverbindungen 226.

Sauerstoffverbindungen des Siliciums 226. Dialyse 227. Krystalloide und Colloide 227. Silicate 228.

Sauerstoffverbindungen des Zinns 228. Zinnoxyd. Zinndioxyd 229. Zinnsulfide 230.

Titan, Zirkonium, Thorium 231.

*

Bor 233. Borchlorid 234. Borfluorid 235. Borsäure 235.

Das periodische System der Elemente 237. *Zusammenhang zwischen den Atomgewichten und der Quantivalenz* 241.

Metalle.

Physikalische Eigenschaften der Metalle 244. Specifische Wärme, Atomwärme 246. Chemische Eigenschaften der Metalle 249. Legirungen 250. Halogenverbindungen 251. Oxyde und Hydroxyde 252. Superoxyde 254. Salze 254. Einwirkung der Metalle auf Salze 256. Electrolyse der Salze 258. Gegenseitige Umsetzungen der Salze 260.

Gruppe der Alkalimetalle 263.

Kalium 264. Kaliumhydroxyd 266. Kaliumchlorid 267. Kaliumchlorat 268. Kaliumhypochlorit 269. Kaliumsulfat 270. Kaliumnitrat 270. Schiesspulver 271. Kaliumcarbonat 272. Kaliumsilicat 273. Kaliumsulfide 273. Erkennung der Kaliumverbindungen 275.

Rubidium. Caesium 275.

Natrium 276. Natriumhydroxyd 276. Chlornatrium 277. Natriumsulfat 279. Uebersättigte Lösungen 280. Natriumhyposulfit 281. Natriumcarbonat 282. Natriumnitrat 284. Natriumphosphate 285. Borax 286. Erkennung der Natriumverbindungen 287.

Lithium 287.

Ammoniumverbindungen 288. Chlorammonium 289. Ammoniumcarbonate 290. Ammoniumsulfid 291.

Gruppe der Erdalkalimetalle 292.

Calcium 293. Calciumoxyd 294. Cement 295. Chlorcalcium 295. Fluorcalcium 296. Chlorkalk 296. Calciumsulfat 298. Calciumphosphate 299. Calciumcarbonat 300. Glas 301. Calciumsulfide 302.

Strontium 302.

Baryum 303. Baryumoxyd 304. Baryumhyperoxyd 305. Erkennung der Erdalkalimetalle 306.

Gruppe des Magnesiums 307.

Magnesium 308. Magnesia 309. Magnesiumchlorid 310. Magne-

siumphosphate 311. Magnesiumcarbonate 312. Erkennung der Magnesiumverbindungen 313.

Beryllium 313.

Zink 314. Zinkoxyd 316. Zinkvitriol 316. Zinksulfid 317.

Cadmium 317.

Kupfer und Silber 319.

Allgemeine Charakteristik 319. Verbindungsstufen 320.

Silber 321. Metallurgie des Silbers. Silberoxyde 323. Silberchlorid 324. Photographie 324. Silbernitrat 325. Versilberung 326.

Kupfer 327. Metallurgie des Kupfers 327. Oxydulverbindungen des Kupfers 329. Oxydverbindungen des Kupfers 330. Kupferoxyd 330. Kupfersulfat 331. Cuprammonium-Verbindungen 332. Legirungen des Kupfers 333.

Metalle mit hohem Atomgewicht 334.

Gold 335. Goldoxydulverbindungen 337. Goldoxydverbindungen 337.

Quecksilber 338. Amalgame 339. Quecksilberoxydulverbindungen 340. Quecksilberoxydverbindungen 342.

Thallium 345. Thalliumoxydulverbindungen 346. Thalliumoxydverbindungen 347.

Blei 347. Verbindungsstufen des Bleis 348. Bleioxyd 349. Mennige 350. Bleihyperoxyd 350. Bleiweiss 351.

Wismuth 352. Wismuthsäure 354.

Metalle der sog. Eisengruppe 355.

Aluminium 358. Aluminiumchlorid 359. Aluminiumoxyd 360. Aluminate 361. Alaun 363. Aluminiumsilicate 364. Porzellan. Ultramarin 365.

Indium 366.

Cerit- und Gadolinitmetalle 367.

Gruppe des Chroms 367.

Chrom 369. Oxydulverbindungen 369. Oxydverbindungen 370. Chromsäureverbindungen 372.

Molybdän 376. Wolfram 378. Uran 379.

Mangan. Oxydulverbindungen 382. Oxydverbindungen 383. Mangansäureverbindungen 384.

Gruppe des Eisens 387.

Eisen 388. Metallurgie des Eisens 389. Oxydulverbindungen 392. Oxydverbindungen 394. Eisensäureverbindungen 396. Cyanverbindungen 396.

Kobalt 399. Kobaltaminverbindungen 402. Kobaltcyanverbindungen 402.

Nickel 403.

Platinmetalle 404.

Ruthenium und Osmium 407.
Rhodium und Iridium 408.
Palladium 409. Platin 410.

Spectralanalyse 413.

Einleitung.

Bei der Betrachtung der uns umgebenden Natur gewahren wir zuerst eine unendliche Mannigfaltigkeit von verschiedenen Gegenständen oder Körpern. Das was den Körpern wesentlich zu Grunde liegt, und sich als Raumerfüllung und Gewicht äussert, bezeichnen wir auch mit dem Namen Substanz oder Stoff. Die Erforschung der innern und äussern Gestaltung der Körper, ihre Classification nach übereinstimmenden und unterscheidenden Merkmalen, bildet die Aufgabe der beschreibenden Naturwissenschaften: der Mineralogie und Geognosie, der beschreibenden Botanik und Zoologie, der Anatomie, und anderer.

Bei genauerer Betrachtung der Naturkörper nehmen wir ferner wahr, dass dieselben in der Zeit verschiedenartigen, mehr oder weniger wesentlichen Veränderungen und Umwandlungen unterliegen. Wir sehen, dass die Mineralien sich bilden, krystallisiren, darauf verwittern und zerfallen; dass die Pflanzen und Thiere einen Ursprung nehmen, wachsen und dann der Verwesung und Zersetzung anheimfallen. Derartige in der Zeit stattfindende Zustandsänderungen der Körper nennt man Erscheinungen oder Vorgänge. Die Erforschung der Erscheinungen in ihrem Verlaufe, die Feststellung der Gesetzmässigkeiten, nach welchen sie vor sich gehen, die Aufklärung der ihnen zu Grunde liegenden Ursachen — bildet die Aufgabe der speculativen Naturwissenschaften: der Physik und der Chemie — je nach der Natur der Erscheinungen.

Obgleich es in der Natur keine schroffen Grenzen giebt, sondern überall allmählige Uebergänge und Zwischenglieder wahrzunehmen sind, so können wir doch ziemlich scharf zweierlei verschiedene Erscheinungsarten unterscheiden. Einige Zu-

standsänderungen der Körper sind gleichsam nur äussere, und werden von keiner wesentlichen Substanzveränderung begleitet. So verwandelt sich das Wasser durch Erwärmung in Dampf, welcher durch Abkühlung sich wieder zu Wasser verdichtet, und bei niedriger Temperatur zu Eis erstarrt. In diesen drei Zustandsformen, im festen, flüssigen und gasförmigen, bleibt die Substanz oder der Stoff des Wassers oder Eises unverändert; nur die Entfernung und die Bewegungsart der kleinsten Theilchen — ihr Aggregatzustand — ist ein verschiedener. Reibt man einen Glasstab mit einem Stücke Tuch, so erlangt das Glas die Eigenschaft, leichte Gegenstände, wie z. B. Papierschnitzel, anzuziehen — es wird electrisch. Hängt man einen Eisenstab in verticaler Richtung auf, so gewinnt derselbe in einiger Zeit die Fähigkeit, kleine Eisenstücke anzuziehen; durch den Einfluss des Erdmagnetismus ist er selbst magnetisch geworden. In diesen Fällen haben das Glas und das Eisen einige neue Eigenschaften erlangt; in allem Uebrigen aber, in ihrer äussern und innern Erscheinungsform, haben dieselben keine wahrnehmbare Veränderung erlitten — das Glas ist Glas, das Eisen ist Eisen geblieben. Alle derartigen Zustandsänderungeu der Körper, die von keiner wesentlichen Substanzveränderung begleitet sind, nennt man physikalische Erscheinungen.

Wenden wir uns jetzt zur Betrachtung einer andern Erscheinungsart. Bekanntlich erleidet gewöhnliches Eisen an der Luft eine Veränderung, die wir Rosten nennen, d. h. es verwandelt sich in einen braunen Körper, der durchaus vom Eisen verschieden ist. Wenn man feine Kupferfeile mit Schwefelblumen (pulverförmigem Schwefel) mengt, so erhält man ein scheinbar einförmiges graugrünes Pulver. Betrachtet man dasselbe aber durch eine Lupe, so kann man in demselben deutlich die rothen metallischen Kupfertheilchen von den gelben Schwefeltheilchen unterscheiden; durch Schlämmen mit Wasser kann man ferner leicht die leichten Schwefeltheilchen von den viel schwereren Kupfertheilchen trennen. Demnach stellt das erhaltene Pulver ein mechanisches Gemenge vor. Erhitzt man jedoch dies Gemenge, z. B. in einem gläsernen Reagenzröhrchen, so fängt es zu glühen an, und nach dem Erkalten erhält man eine schwarze, zusammengebackene Masse,

die sich durchaus vom Kupfer und Schwefel unterscheidet und in der man selbst durch das stärkste Mikroskop keinen dieser Bestandtheile wahrnehmen kann; durch Schlämmen mit Wasser lässt sich ebensowenig eine Trennung erzielen. Durch das Zusammenwirken von Schwefel und Kupfer beim Erhitzen ist daher ein neuer Körper mit völlig andern Eigenschaften entstanden, welcher Schwefelkupfer genannt wird. Ganz ähnlich verhält sich ein Gemenge von Schwefel mit Eisen und anderen Metallen; die resultirenden Körper nennt man Schwefelmetalle.

Ein derartiges Zusammenwirken verschiedenartiger Körper findet nicht nur beim Erhitzen, sondern häufig auch bei gewöhnlicher Temperatur statt. Reibt man z. B. in einem Mörser Quecksilber und Schwefelblumen andauernd zusammen, so entsteht ein einförmiger schwarzer Körper, der Schwefelquecksilber genannt wird. Sehr energisch geht die Einwirkung des gasförmigen Chlors auf verschiedene Metalle vor sich. Schüttet man fein gestossenes metallisches Antimon in eine mit gelbem Chlorgas gefüllte Flasche, so tritt eine Feuererscheinung ein; jedes Antimontheilchen verbrennt im Chlorgase mit hellem weissem Licht. Als Produkt der Zusammenwirkung des festen metallischen Antimons und des gasförmigen gelben Chlors resultirt eine farblose ölartige Flüssigkeit, welche Chlorantimon genannt wird. Derartige Vorgänge nun, bei denen nun völlige Veränderung der zusammenwirkenden Körper stattfindet, nennt man chemische Erscheinungen. Die Chemie ist daher der Theil der Naturlehre, welcher sich mit der Erforschung solcher Erscheinungen befasst, bei denen Substanzveränderungen stattfinden.

In den vorherbeschriebenen Versuchen nahmen wir Erscheinungen chemischer Verbindung wahr; aus zwei verschiedenartigen Körpern entstanden neue homogene. Es existiren aber auch umgekehrte Vorgänge, bestehend in der Zerlegung zusammengesetzter Körper in zwei oder mehrere ungleichartige. Erhitzt man z. B. in einem gläsernen Probirröhrchen rothes Quecksilberoxyd, so verschwindet dasselbe: es scheidet sich ein Gas aus, welches die Eigenschaft besitzt einen glimmenden Span zu entzünden und das Sauerstoff benannt worden ist; ferner setzen sich an dem obern, kalten Theile des Röhrchens Quecksilberkügelchen ab. Demnach

entstehen beim Erhitzen des festen rothen Quecksilberoxydes zwei verschiedene Körper: gasförmiger Sauerstoff und flüssiges Quecksilber. Wir müssen daraus schliessen, das der angewandte Körper zwei Bestandtheile in sich enthält oder aus denselben besteht — aus Sauerstoff und aus Quecksilber. Dieser Schluss, den wir auf dem Wege einer Zersetzung, durch Analyse, gewonnen, lässt sich leicht auf dem umgekehrten Wege der Vereinigung, der Synthese, bestätigen. Man braucht nur Quecksilber in einer Sauerstoffatmosphäre andauernd, aber bei etwas niedrigerer Temperatur zu erhitzen, so wird der Sauerstoff vom Quecksilber aufgenommen und es entsteht der vorher angewandte Körper — das rothe Quecksilberoxyd. Eine derartige directe Zersetzung eines zusammengesetzten Körpers in seine Bestandtheile durch blosses Erhitzen findet jedoch nur seltener statt. Gewöhnlich bedarf es zur Zersetzung eines zusammengesetzten Körpers der Mitwirkung eines andern Körpers, der sich mit dem einen Bestandtheile verbindet und den andern in freiem Zustande ausscheidet. So erreicht man z. B. die Zersetzung des in einem der frühern Versuche durch Synthese erhaltenen Schwefelquecksilbers dadurch, dass man dasselbe mit Eisenfeile gemengt erhitzt; das Eisen verbindet sich alsdann mit dem Schwefel des Schwefelquecksilbers und bildet Schwefeleisen, während das Quecksilber in freiem Zustande ausgeschieden wird.

Wenn man nun nach ähnlichen Methoden die Naturkörper zersetzt, so gelangt man zuletzt zu solchen Körpern oder Substanzen, die es bisher auf keine Weise gelang in weitere Bestandtheile zu zerlegen und die ebensowenig aus andern zusammengesetzt werden konnten. Diese Körper nennt man einfache Körper oder Grundstoffe oder chemische Elemente. Zugleich können diese Grundstoffe nicht in einander verwandelt werden, sondern bilden gleichsam die Grenze chemischer Umwandelung. Solcher Grundstoffe oder Elemente kennt man jetzt mit genügender Sicherheit 63; einige derselben sind erst in letzter Zeit entdeckt worden. Zu denselben gehören alle Metalle, wie das Eisen, Kupfer, Blei, Silber, Gold. Andere Elemente besitzen kein metallisches Aussehen; man hat dieselben Metalloide benannt, d. h. Körper, die den Metallen (in Betreff ihrer Unzerlegbarkeit) ähnlich

sind; richtiger wäre es sie Nichtmetalle zu nennen. Zu den nichtmetallischen Elementen gehören der Schwefel, der Kohlenstoff, der Phosphor, der Sauerstoff und andere. Eine scharfe Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen gibt es nicht.

Durch Vereinigung dieser Grundstoffe untereinander, in geringerer oder grösserer Anzahl und Menge, entstehen nun alle uns bekannten zusammengesetzten Körper. So ist das Wasser eine Verbindung zweier gasförmiger Elemente, des Wasserstoffs und des Sauerstoffs; das gewöhnliche Kochsalz besteht aus dem Metalle Natrium und aus dem gasförmigen Chlor. Diese Grundstoffe bilden nicht nur die uns zugängliche Erdoberfläche, sondern es bestehen aus ihnen ebenfalls die andern Himmelskörper — so weit es durch die Spectralanalyse nachweisbar ist.

Das Prinzip der Erhaltung der Substanz.

Wenn man die Gewichtsmengen der an einem chemischen Vorgange theilnehmenden Körper bestimmt, so findet man, dass bei allen Umwandlungen, — bei der Zerlegung eines zusammengesetzten Körpers in seine Bestandtheile, wie auch bei der Vereinigung der Elemente zu zusammengesetzten Körpern nie ein Gewichtsverlust stattfindet. Das Gewicht der resultirenden Körper ist stets gleich der Summe der Gewichte der einwirkenden Körper. Diesem wissenschaftlichen Schlusse widersprechen scheinbar allgemein bekannte Erscheinungen. Wir sehen, dass die Pflanzen aus einem kleinen Keime erwachsen, indem sie stets an Gewicht und Volum zunehmen. Es ist aber diese Selbstvermehrung der Substanz nur eine scheinbare. Eine genauere Beobachtung erweist leicht, dass das Wachsen der Pflanzen nur in Folge von Stoffaufnahme aus dem Boden und aus der Luft stattfindet. Die umgekehrte Erscheinung sehen wir in der Verbrennung brennbarer Körper, wobei scheinbar eine Substanzvernichtung stattfindet. Aber auch hierbei zeigt eine genaue Beobachtung, dass die Verbrennungserscheinungen nur in einer Umwandlung sichtbarer fester oder flüssiger Körper in unsichtbare gasförmige bestehen. Der Kohlenstoff und Wasserstoff, die gewöhnlichen Bestandtheile brennbarer Körper, z. B.

einer Kerze, vereinigen sich beim Brennen mit dem Sauerstoff der Luft und bilden gasförmige Produkte: die sogenannte Kohlensäure und Wasserdampf, die sich in der Luft verbreiten. Wenn man diese gasförmigen Verbrennungsprodukte aufsammelt, so findet man, dass ihr Gewicht nicht geringer, sondern sogar grösser ist, als das Gewicht des verbrannten Körpers, was dadurch bedingt wird, dass zu dem letzteren Sauerstoff der Luft hinzugetreten ist.

Demnach wird bei chemischen Umwandlungen nie ein Verlust von Substanz, noch auch eine Neuerzeugung derselben wahrgenommen. Die zusammengesetzten Körper entstehen und verschwinden, indem sie sich in andere Körper verwandeln; ihre Substanz aber, ihr Gewicht, verschwindet nicht und wird nicht erzeugt. Diese Grundwahrheit wird das Princip der Erhaltung der Substanz genannt. Es wurde zuerst von Lavoisier in den siebenziger Jahren des vorigen Jahrhunderts durch überzeugende Versuche experimentell festgestellt, und bildet in Vereinigung mit dem Principe der Erhaltung der Kraft die feste Grundlage aller wissenschaftlichen Naturerkenntniss.

Das Princip der Erhaltung der Kraft. Die chemische Energie.

Allen Naturerscheinungen liegen Ursachen zu Grunde, die sie bedingen. Die letzte Ursache der Erscheinungen nennt man Kraft, und nimmt für verschiedenartige Erscheinungen verschiedene Kräfte an. Als solche Kräfte erscheinen die Attractions- und Repulsionskraft, das Licht, die Wärme, die Electricität, die Cohäsion, die chemische Verwandtschaft, und andere. Aber diese Benennungen bezeichnen nur Erscheinungsarten, ohne dieselben zu erklären. Das was wir Positives über die Natur einiger Kräfte wissen, ist dass dieselben in Bewegungsursachen bestehen. So erklären sich die Lichterscheinungen durch Schwingungen der Aethertheilchen, die alle Körper durchdringen, und die Wärmevorgänge beruhen auf Bewegungen der kleinsten Stofftheilchen. Durch genaue Untersuchungen, die in der Physik abgehandelt werden, ist es festgestellt worden, dass die verschiedenen Kräfte oder Bewegungs-

ursachen nie vernichtet, sondern nur in einander umgewandelt werden können. Die Bewegungen oder Schwingungen einer Art gehen in Bewegungen anderer Art über. So z. B. wird eine im Fluge durch einen Widerstand aufgehaltene Kugel erhitzt; die sichtbare Bewegung der ganze Masse geht hierbei in unsichtbare Bewegungen der kleinsten Theilchen über, die als Wärme erscheinen. Die Wärmebewegungen können umgekehrt wieder in mechanische Kraft (Molarbewegung), oder auch in Licht, Magnetismus, Electricität umgewandelt werden. Bei allen diesen Umwandlungen der verschiedenen Kräfte in einander nehmen wir nun eine völlige Aequivalenz ihrer Menge wahr: wenn eine mechanische Kraft eine gewisse Wärmemenge hervorbringt, so kann umgekehrt diese Wärmemenge dieselbe mechanische Arbeit leisten (das mechanische Aequivalent der Wärme, des Lichtes, der Electricität). Auf dieser Aequivalenz der Kräfte beruht das Princip der Erhaltung der Kraft, nach welchem die verschiedenen Kräfte oder Bewegungsursachen der Substanz weder vernichtet noch neu erzeugt werden können. Dieses Princip, das eine der wesentlichsten Grundlagen des Naturerkennens bildet, wurde zuerst von dem Heilbronner Arzte J. R. Mayer im Jahre 1842 durch speculative Betrachtungen scharf begründet, und ist dann später vielfach experimentell bestätigt worden.

Bei der chemischen Vereinigung der Körper tritt fast stets Wärme auf; da nun die Wärme eine Bewegungsart ist, und eine Bewegungsart nur aus einer andern entstehen kann, so müssen wir schliessen, dass die chemisch wirkenden Körper, speciell die Elemente, eine besondere Bewegungsart besitzen, die bei der chemischen Vereinigung theilweise in Wärmebewegungen (wie auch in Licht und Electricität) umgewandelt wird. Diese specielle Bewegungsart der Substanz nennt man chemische Energie oder chemische Spannkraft. Umgekehrt wird bei der chemischen Zerlegung eines zusammengesetzten Körpers in seine Bestandtheile Wärme absorbirt, welche als solche verschwindet und in chemische Energie übergeht. So z. B. wird bei der Vereinigung von 1 Kilogramm Wasserstoff mit 8 Kilogrammen Sauerstoff eine Wärmemenge frei, welche eine mechanische Arbeit von $34462 \times 423{,}5 =$ 14,629,000 Kilogrammometer leisten kann; bei der Zersetzung

von 9 Kilogramm Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff wird umgekehrt dieselbe Kraft- oder Wärmemenge verbraucht: es muss daher in dem freigewordenen Wasserstoff und Sauerstoff dieselbe Menge von Kraft oder Bewegung in Form von chemischer Energie enthalten sein.

Die chemische Energie ist aber nicht nur eine quantitative Erscheinung, sondern sie bietet auch qualitative Unterschiede dar. Obgleich alle Körper und namentlich die Elemente chemische Energie besitzen, so äussern sie dieselbe bei ihrem Zusammenwirken nicht auf gleiche Weise. Gewisse Körper verbinden sich oder reagiren leicht mit einander, andere dagegen nur schwierig oder gar nicht. Die Ursache dieses Verhaltens ist uns gänzlich unbekannt; man bezeichnet dieselbe mit dem Worte chemische Verwandtschaft oder chemische Affinität und sagt, dass die vereinigungsfähigen Körper mit einander verwandt sind, dass sie bei der Vereinigung ihre Affinität sättigen. Diese Ausdrücke sind aber nicht richtig gewählt, da meistens die am wenigsten chemisch ähnlichen Körper sich am leichtesten verbinden.

Bedingungen der chemischen Einwirkung.

Die Hauptbedingung für die chemische Einwirkung der Körper besteht in deren unmittelbarer Berührung. Während bei physikalischen Vorgängen die Körper in kleinerer und grösserer Entfernung auf einander wirken (durch Vermittlung des Aethers), gehen die chemischen Vorgänge nur bei unmessbar kleinen Entfernungen vor sich. Die unumgängliche innige Berührung lässt sich gewöhnlich nicht durch mechanisches Mengen von festen Körpern erreichen. So findet, zum Beispiel, beim Zerreiben von trockener Weinsäure und Soda in einem Mörser keine Einwirkung statt; wenn man aber zu dem Gemenge etwas Wasser zufügt, so beginnt sogleich unter Aufbrausen ein chemischer Vorgang. Die zur Reaction nöthige innige Berührung wird, wie im erwähnten Falle, gewöhnlich dadurch erreicht, dass man die festen Bestandtheile oder einen derselben verflüssigt, entweder durch Lösen in einem Lösungsmittel oder durch Schmelzen. Diese Bedingung drückten die alten Chemiker in dem Satze aus: *corpora non agunt nisi fluida.*

Flüssige und gasförmige Körper sind daher eo ipso zur Einwirkung geeignet.

Ausser der innigen Berührung gehören aber zu einer chemischen Einwirkung noch eine bestimmte Temperatur und andere Bedingungen. So wird z. B. bei der Bereitung von Schiesspulver ein mit Wasser angefeuchtetes Gemenge von Kohle, Schwefel und Salpeter stark gerieben und längere Zeit durch schwere Walzen bearbeitet, ohne dass eine chemische Einwirkung stattfindet; wenn man aber einen Theil des Gemenges auf 300^0 erhitzt, oder einen electrischen Funken auf dasselbe leitet, so tritt sofort ein chemischer Process mit Explosion ein. Die Ursache dieser Erscheinungen liegt darin, dass die in den festen Körpern sehr starke Cohäsion der gleichartigen Theilchen der chemischen Affinität der unter einander gemengten verschiedenartigen Theilchen entgegenwirkt. Da nun die Wärme ausdehnend wirkt und die Cohäsion der Körper abschwächt, so wird es begreiflich, dass mit Erhöhung der Temperatur die chemische Anziehungskraft der verschiedenartigen Substanzen im Stande ist, die Cohäsion zu überwinden. Aehnlich wie die Wärme wirken häufig auch das Licht und die Electricität. Andererseits ist die chemische Anziehung zwischen den verschiedenartigen Bestandtheilen eines zusammengesetzten Körpers zuweilen so schwach, dass die mit der Temperatur zunehmenden Wärmeschwingungen die chemische Anziehung überwiegen; alsdann wird bei einer bestimmten Temperatur eine Zersetzung oder eine Umwandlung des zusammengesetzten Körpers eintreten. Bei sehr hoher Temperatur zerfallen fast alle Verbindungen in ihre elementaren Bestandtheile (vergleiche Dissociation des Wassers). Die Wärme ist daher ein wichtiges Agens bei chemischen Vorgängen, indem dieselbe sowohl Verbindungs- als Zersetzungserscheinungen bewirkt; ähnlich wirken Licht und Electricität.

Ausser diesen Verhältnissen kommt noch in Betracht, dass sowohl die zusammengesetzten Körper als die Elemente aus mehreren mit einander verbundenen Theilchen (Atomen) bestehen, deren Bindung zuerst getrennt werden muss um das Zusammenwirken anderer Theilchen zu ermöglichen.

Durch das Zusammenwirken aller dieser Einflüsse werden nun die complicirten Erscheinungen bewirkt, die man bei

chemischen Vorgängen wahrnimmt. Die qualitativen Erscheinungen der chemischen Energie sind äusserst verschiedenartig und liegt die Feststellung ihrer Gesetzmässigkeiten noch in der Zukunft; auf einzelne Verallgemeinerungen wird in einigen speciellen Fällen hingewiesen werden. Dagegen sind die quantitativen Verhältnisse bei der Zusammenwirkung der Körper, bei der Vereinigung der Elemente, sehr genau erforscht und führen zu wichtigen Gesetzen, Abstractionen und Theorien, welche den Hauptheil der jetzigen wissenschaftlichen Chemie ausmachen.

Chemische Zeichen und Formeln.

Der Einfachheit und Bequemlichkeit wegen bezeichnet man die chemischen Elemente mit den Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen oder vom Griechischen abgeleiteten Namen. So wird der Wasserstoff durch den Buchstaben H bezeichnet, vom Worte Hydrogenium; der Stickstoff durch N, von Nitrogenium. Wenn mehrere Elemente denselben Anfangsbuchstaben besitzen, so fügt man zu dem grossen Anfangsbuchstaben noch einen andern hinzu. So bedeutet Na — das Natrium, Ni — das Nickel, Hg — das Quecksilber (Hydrargyrum) u. s. w. Nachstehende Tabelle umfasst alle bis jetzt bekannten 63 chemischen Elemente mit ihren chemischen Zeichen und ihren Atomgewichten.

Elemente.	Zeichen.	Atomgewichte.	Elemente.	Zeichen.	Atomgewichte.
Aluminium	Al	27,4	Chlor	Cl	35,5
Antimon (Stibium)	Sb	122	Chrom	Cr	52,5
Arsen	As	75	Didym	Di	95(?)
Baryum	Ba	137	Eisen (Ferrum)	Fe	56
Beryllium	Be	9,4	Erbium	Er	112,6(?)
Blei (Plumbum)	Pb	207	Fluor	Fl	19
Bor	B	11	Gold (Aurum)	Au	197
Brom	Br	80	Indium	In	113,4
Cadmium	Cd	112	Jod	J	127
Caesium	Cs	133	Iridium	Ir	198
Calcium	Ca	40	Kalium	K	39
Cer	Ce	92(?)	Kobalt	Co	59

Elemente.	Zeichen.	Atomgewichte.	Elemente.	Zeichen.	Atomgewichte.
Kohlenstoff (Carbonium)	C	12	Selen	Se	79,4
Kupfer (Cuprum)	Cu	63,4	Silber (Argentum)	Ag	108
Lanthan	La	92(?)	Silicium	Si	28
Lithium	Li	7	Stickstoff (Nitrogenium)	N	14
Magnesium	Mg	24	Strontium	Sr	87,5
Mangan	Mn	55	Tantal	Ta	182
Molybdän	Mo	96	Tellur	Te	128
Natrium	Na	23	Thallium	Tl	204
Nickel	Ni	59	Thorium	Th	231
Niob	Nb	94	Titan	Ti	50
Osmium	Os	199	Uran	U	240
Palladium	Pd	106,6	Vanadin	V	51,3
Phosphor	P	31	Wasserstoff (Hydrogenium)	H	1
Platin	Pt	197,4	Wismuth (Bismuthum)	Bi	210
Quecksilber (Hydrargyrum)	Hg	200	Wolfram	W	184
Rhodium	Rh	104,4	Yttrium	Y	61,7(?)
Rubidium	Rb	85,4	Zink	Zn	65,2
Ruthenium	Ru	104,4	Zinn (Stannum)	Sn	118
Sauerstoff (Oxygenium)	O	16	Zirkonium	Zr	89,6
Schwefel (Sulphur)	S	32			

Die Existenz vier weiterer Elemente, des Dianiums, Jargoniums, Terbiums und Wasiums ist noch zweifelhaft.

Die durch Vereinigung der Elemente entstehenden zusammengesetzten Körper bezeichnet man durch Zusammenstellung der entsprechenden Zeichen und nennt diese Bezeichnungsweise chemische Formel. So wird das Kochsalz, eine Verbindung von Natrium mit Chlor, durch die Formel NaCl bezeichnet; das Quecksilberoxyd, eine Verbindung von Quecksilber und Sauerstoff, durch HgO; das Schwefeleisen durch FeS; die unterchlorige Säure, eine Verbindung von Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff, durch ClOH.

Diese chemischen Zeichen drücken aber nicht nur die Natur der Elemente aus, sondern ebenfalls gewisse relative Verhält-

nisszahlen der Gewichte, nach welchen sich die Elemente verbinden und die gewöhnlich auf den Wasserstoff als Einheit bezogen werden. So bezeichnet H ein Gewichtstheil Wasserstoff, Cl — 35,5 Gewichtstheile Chlor, Na — 23 Gewichtstheile Natrium. Darnach bezeichnet die Formel NaCl die Verbindung von 23 Theilen Natrium mit 35,5 Theilen Chlor. Die Bedeutung dieser bestimmten Gewichtszahlen wird in Späterem erläutert werden: es sind das die relativen Atomgewichte der Elemente.

Wenn die Elemente in mehreren Gewichtsverhältnissen in eine Verbindung treten, so bezeichnet man das durch Ziffern, die hinter das chemische Zeichen gestellt werden; z. B.:

$$SO_4H_2 \qquad ClO_3H.$$

Die erste Formel, welche die Zusammensetzung der Schwefelsäure ausdrückt, bezeichnet, dass letztere aus zwei Gewichtsverhältnissen Wasserstoff (= 2 Theilen), aus einem Gewichtsverhältnisse Schwefel (= 32 Theilen) und aus vier Gewichtsverhältnissen Sauerstoff ($= 4 \times 16 = 64$ Theilen) besteht. Das chemische Aufeinanderwirken der Körper bezeichnet man durch das Zeichen + und fügt die entstehenden Produkte vermittelst des Gleichheitszeichens rechterseits hinzu:

$$HgS + Fe = FeS + Hg.$$

Durch diese chemische Umsetzungsgleichung wird ausgedrückt, dass beim Zusammenwirken von Schwefelquecksilber (HgS) mit Eisen (Fe), Schwefeleisen (FeS) und freies Quecksilber (Hg) gebildet werden. Zugleich bezeichnen solche Gleichungen die Gewichtsmengen der bei der Reaction einwirkenden und resultirenden Körper: das Gewicht der einwirkenden Körper ist gleich dem Gewicht der resultirenden. Es ist daher jede chemische Gleichung zugleich ein Ausdruck für das Princip der Erhaltung des Stoffs (s. Seite 5).

Specieller Theil.

Klassification der Elemente.

Gewöhnlich pflegt man die Elemente in zwei Klassen, in Metalle und Metalloide (s. Seite 4) einzutheilen. Die Metalle haben das bekannte metallische Aussehen und sind gute Leiter der Wärme und Electricität; die Metalloide oder Nichtmetalle besitzen diese Eigenschaften nicht, oder in weniger starkem Grade. In chemischer Beziehung besitzen die Metalloide die Fähigkeit, sich mit Wasserstoff zu verbinden und flüchtige, meist gasförmige Verbindungen mit ihm zu geben; ihre Sauerstoffverbindungen geben mit Wasser vorzüglich Körper, die man Säuren nennt. Die Metalle dagegen verbinden sich meistens nicht mit Wasserstoff; ihre Sauerstoffverbindungen bilden mit Wasser vorzüglich die sogenannten Basen. Ferner werden die binären Verbindungen der Metalle mit den Metalloiden durch den galvanischen Strom stets derart zerlegt, dass das Metall am electronegativen, das Metalloid dagegen am electropositiven Pol ausgeschieden wird. Demnach sind die Metalle mehr electropositiver, basischer — die Metalloide dagegen electronegativer, säurebildender Natur. Eine strenge Grenze lässt sich jedoch zwischen Metallen und Metalloiden nicht feststellen. Es giebt Elemente, die ihrem äusseren Ansehen nach als Metalle erscheinen, in chemischer Beziehung sich aber durchaus wie Metalloide verhalten, und umgekehrt. So nähert sich der Wasserstoff, ein gasförmiges Element, in seinem chemischen Verhalten durchaus den Metallen.

Indem wir im Allgemeinen die Eintheilung in Metalle und Metalloide beibehalten, betrachten wir die Elemente nach einzelnen natürlichen Gruppen von ähnlichem chemischem Verhalten. Die ersten dieser Gruppen, welche fast alle sogenannten Metalloide und einige Metalle umfassen, sind folgende:

Fluor	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlenstoff
Chlor	Schwefel	Phosphor	Silicium
Brom	Selen	Arsen	—
Jod	Tellur	Antimon	Zinn.
		Wismuth	

Der Wasserstoff gehört zu keiner dieser Gruppen; den metalloiden und metallischen Charakter in sich vereinigend, bildet er gleichsam den Typus aller Elemente, weshalb er auch zuerst abgehandelt wird. Das Bor, welches ebenfalls zu den Metalloiden gerechnet wird, steht isolirt da und differirt etwas in seinem chemischen Verhalten von den Metalloiden.

Wasserstoff.

$H = 1 \quad H_2 = 2.$

Der Wasserstoff (Hydrogenium) kommt im freien Zustande auf der Erdoberfläche nur ausnahmsweise vor, da er mit dem Sauerstoff der Luft sich leicht verbindet. Dagegen findet er sich in bedeutenden Mengen in der Photosphäre der Sonne und anderer Fixsterne. Im gebundenen Zustande findet er sich hauptsächlich im Wasser und in den meisten Substanzen vegetabilischen und animalischen Ursprungs. Er wurde zuerst von Paracelsus im 16. Jahrhundert entdeckt und brennbare Luft genannt; aber erst 1781 zeigten Watt und Cavendish, dass der Wasserstoff beim Verbrennen an der Luft Wasser bildet.

Darstellung. Der Wasserstoff kann leicht aus dem Wasser, einer Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff, gewonnen werden. Die Zersetzung des Wassers, durch Entziehung von Sauerstoff, wird durch einige Metalle, wie das Natrium und Kalium, schon bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt. Beide Metalle wirken äusserst heftig auf Wasser ein, indem sie gasförmigen Wasserstoff ausscheiden. Zur Ausführung des Versuches nimmt man ein Stück Natrium, wickelt es in ein Stück Drahtnetz und schiebt es vermittelst einer Zange unter

die Mündung eines mit Wasser gefüllten und unter Wasser umgekehrten gläsernen Cylinders (Fig. 1). Alsbald entwickeln sich Gasblasen von Wasserstoff, die das Wasser verdrängen und sich im Cylinder ansammeln. Die Reaction zwischen Natrium und Wasser wird durch folgende chemische Gleichung ausgedrückt:

$$\underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Natrium}}{Na} = NaOH + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H}$$

Der Körper NaOH, welcher Aetznatron genannt wird, bleibt im überschüssigen Wasser gelöst.

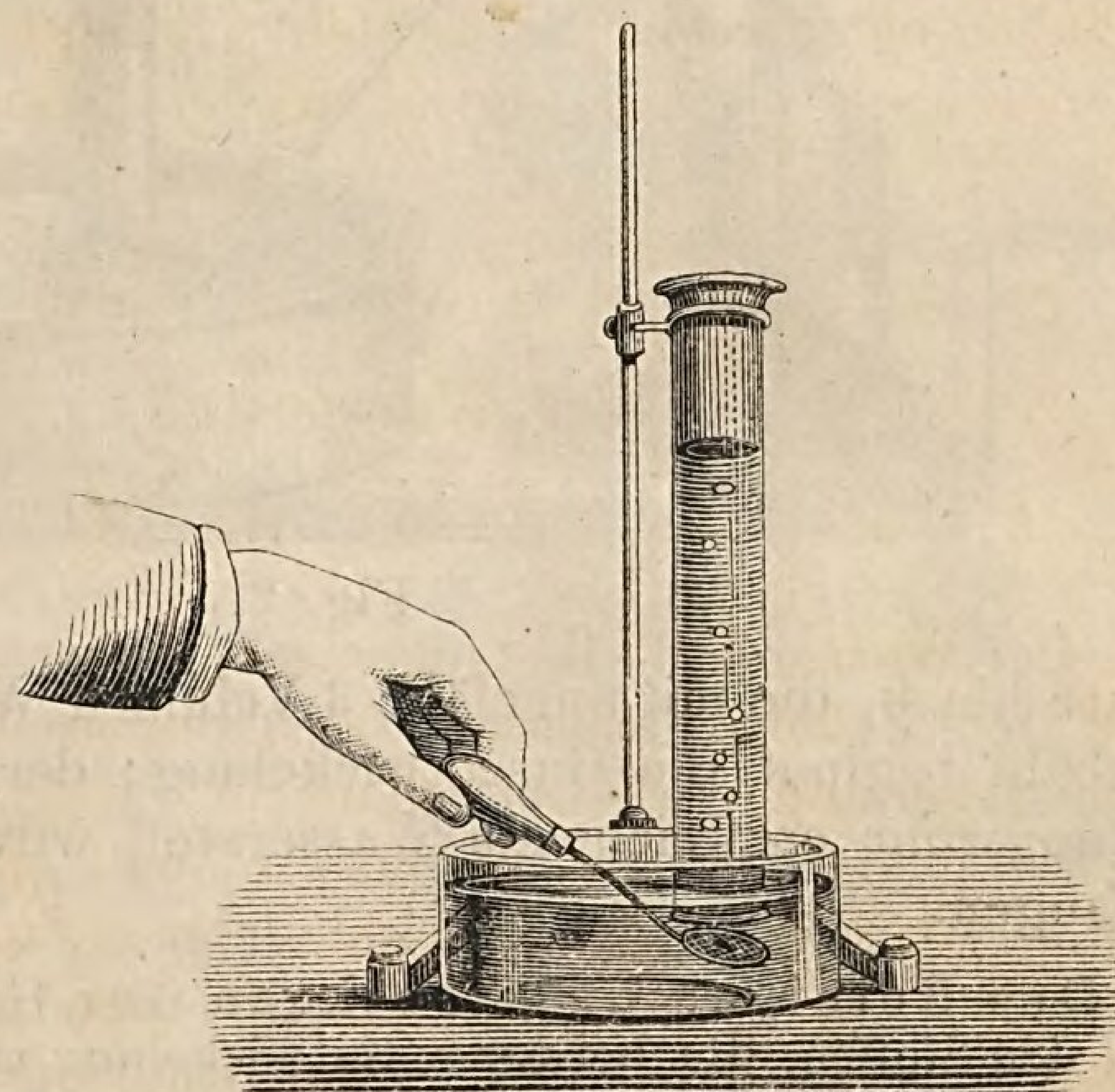


Fig. 1.

Aehnlich zersetzen andere Metalle das Wasser bei erhöhter Temperatur. Zur Zerlegung des Wassers durch Eisen lässt man Wasserdämpfe durch eine Röhre streichen, welche mit Eisenspähnen gefüllt und in einem Ofen zur Rothgluth erhitzt ist. Das Eisen entzieht hierbei dem Wasser den Sauerstoff, sich mit ihm verbindend; der frei werdende Wasserstoff wird über Wasser in einem Cylinder aufgesammelt.

Gewöhnlich gewinnt man im Laboratorium den Wasserstoff durch Einwirkung von Zink auf Salzsäure oder Schwefelsäure. Die Reaction mit Schwefelsäure verläuft nach folgender Gleichung:

$$Zn + \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4H_2} = \underset{\text{Zinksulfat.}}{SO_4Zn} + 2H$$

In eine doppelhalsige Flasche (Fig. 2) bringt man gekörntes Zink (erhalten durch Eingiessen von geschmolzenem Zink in Wasser) und giesst dann durch die Trichterröhre Schwefel-

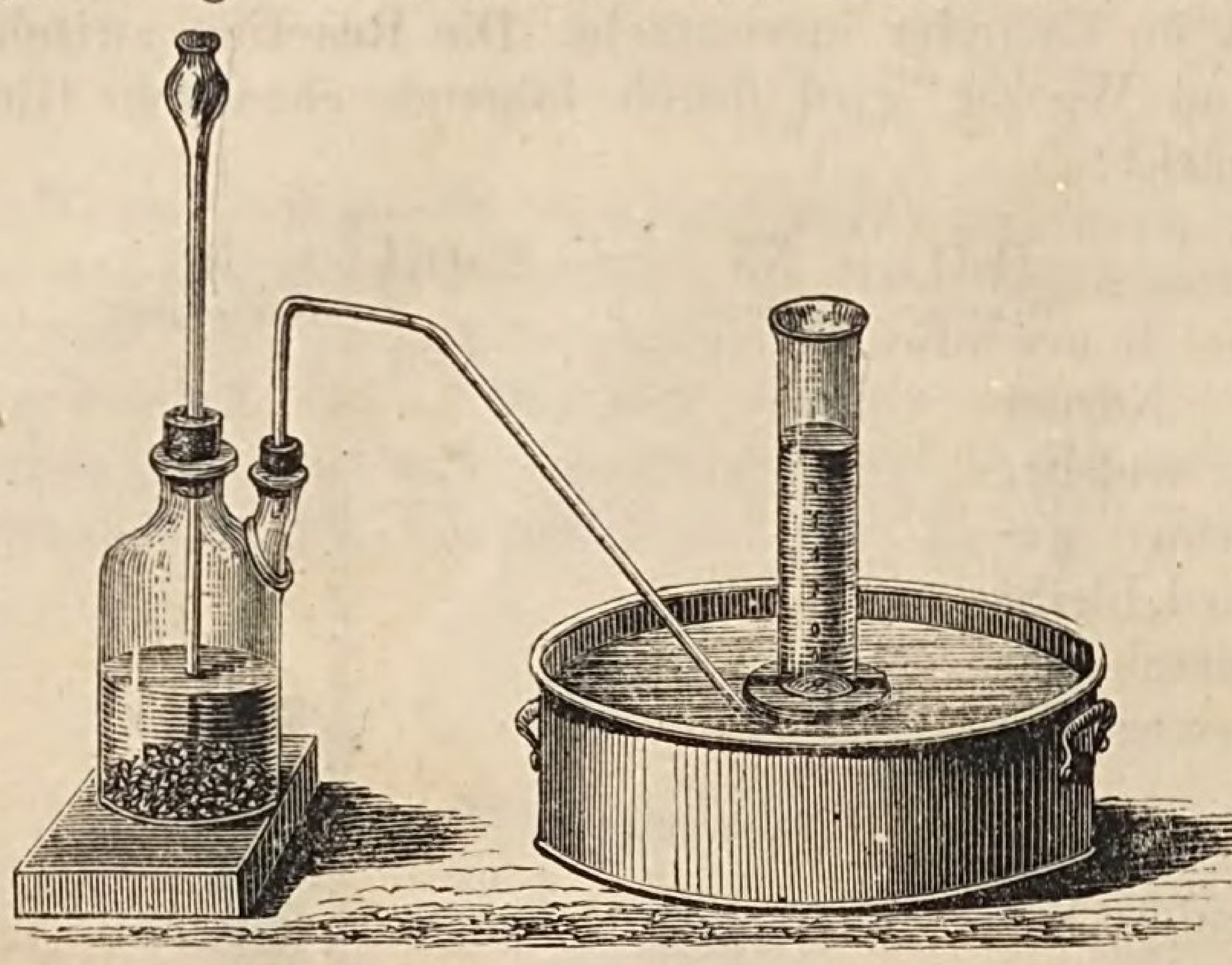


Fig. 2.

säure hinzu, die mit ungefähr 3 Volumen Wasser verdünnt ist. Alsbald beginnt die Gasentwickelung; der durch das Gasableitungsrohr entweichende Wasserstoff wird über Wasser aufgefangen.

Das Reinigen und Trocknen der Gase. Um die Gase von den Stoffen, die bei ihrer Entwickelung möglicherweise mitgerissen werden, zu reinigen, leitet man sie durch verschiedenartig construirte Waschflaschen, die mit Wasser oder solchen Flüssigkeiten gefüllt sind, welche die Beimengungen absorbiren. Für gewöhnlich werden die sogenannten Woulff'schen dreihalsigen Waschflaschen angewandt (vgl. Fig. 10 u. 16); die in dem mittleren Tubulus eingesetzte offene Glasröhre heisst Sicherheitsröhre und dient zur Ausgleichung des inneren Druckes mit dem äusseren atmosphärischen.

Die sich aus einer wässerigen Flüssigkeit entwickelnden Gase sind stets feucht und enthalten Wasserdampf. Um dieselben trocken zu erhalten, leitet man sie durch Gefässe oder Röhren, die mit hygroskopischen Körpern gefüllt sind (s. Fig. 8); als solche dienen Chlorcalcium, Aetzkali, Schwefelsäure und andere.

Apparate zum Entwickeln und Aufsammeln der Gase. In dem Figur 2 abgebildeten Apparate geht die Wasser-

stoffentwickelung ununterbrochen vor sich, so lange noch Zink und Schwefelsäure vorhanden ist. Um stets nach Belieben über die Gasentwickelung verfügen zu können, bedient man sich verschiedener Apparate, unter denen einer der gebräuchlichsten der Kipp'sche Apparat ist. Derselbe besteht (Fig. 3) aus zwei mit einander verbundenen Glaskugeln d u. b, in deren obern Oeffnung c eine dritte Kugel mit lang ausgezogener Röhre luftdicht eingesetzt ist, welche als Trichter dient. In die mittlere Kugel bringt man durch den Tubulus e gekörntes Zink und giesst dann in den Kugeltrichter verdünnte Schwefelsäure. Letztere erfüllt zuerst die Kugel d und steigt dann in die Kugel b, wo sie mit dem Zink in Berührung kommt; alsbald beginnt die Wasserstoffentwickelung und das Gas entweicht durch e. Schliesst man nun den Hahn der in den Tubulus e eingesetzten Glasröhre, so verdrängt das sich entwickelnde Wasserstoffgas die Schwefelsäure aus der Kugel b, in Folge wovon die Gasentwickelung aufhört. Oeffnet man den Hahn, so tritt die Säure wieder in die Kugel b zum Zink, und die Gasentwickelung beginnt aufs Neue. Das Gefäss a enthält Wasser und dient zum Waschen des entweichenden Wasserstoffgases.

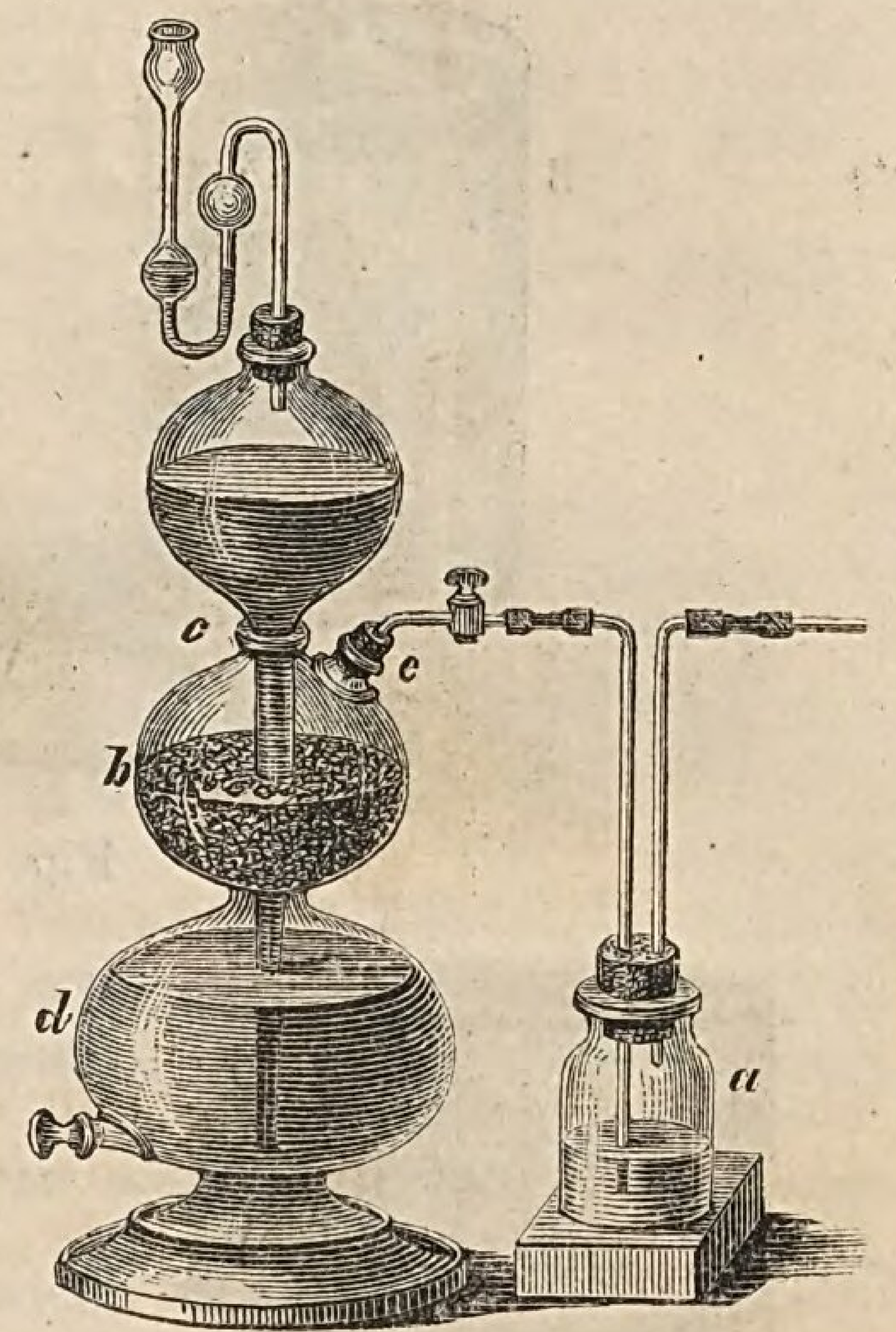


Fig. 3.

Der etwas complicirte Kipp'sche Apparat wird vortheilhaft durch folgende einfache Vorrichtung ersetzt (Fig. 4). Man nimmt zwei an ihrem Boden mit Oeffnungen versehene Flaschen; in die Oeffnungen fügt man vermittelst Korken zwei Glasröhren, die man durch einen Kautschukschlauch verbindet. Die eine Flasche A wird nun mit gekörntem Zink, die andere B mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt; erstere Flasche ist durch den Hahn R geschlossen. Oeffnet man diesen Hahn, so dringt die Schwefelsäure aus B nach A zum Zink, und die Gasentwickelung beginnt. Schliesst man den Hahn, so verdrängt der Wasserstoff die Schwefelsäure aus A, wodurch die Entwickelung sistirt wird. Durch Heben und Senken der Flaschen lässt sich die Regulirung beschleunigen.

Zum Aufsammeln und Aufbewahren der Gase dienen Gasometer verschiedenartiger Construction. In Figur 5 ist der gewöhnlich

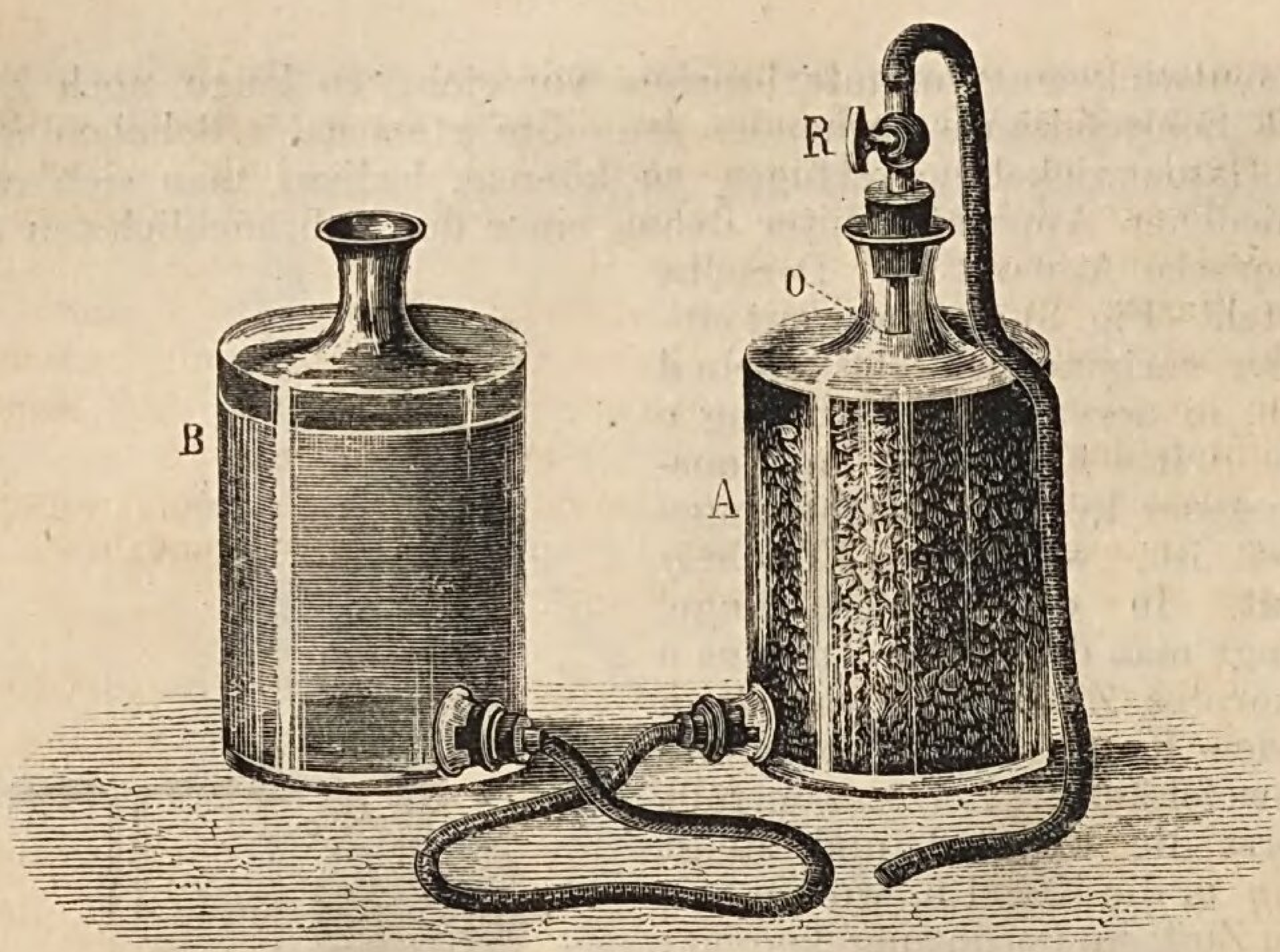


Fig. 4.

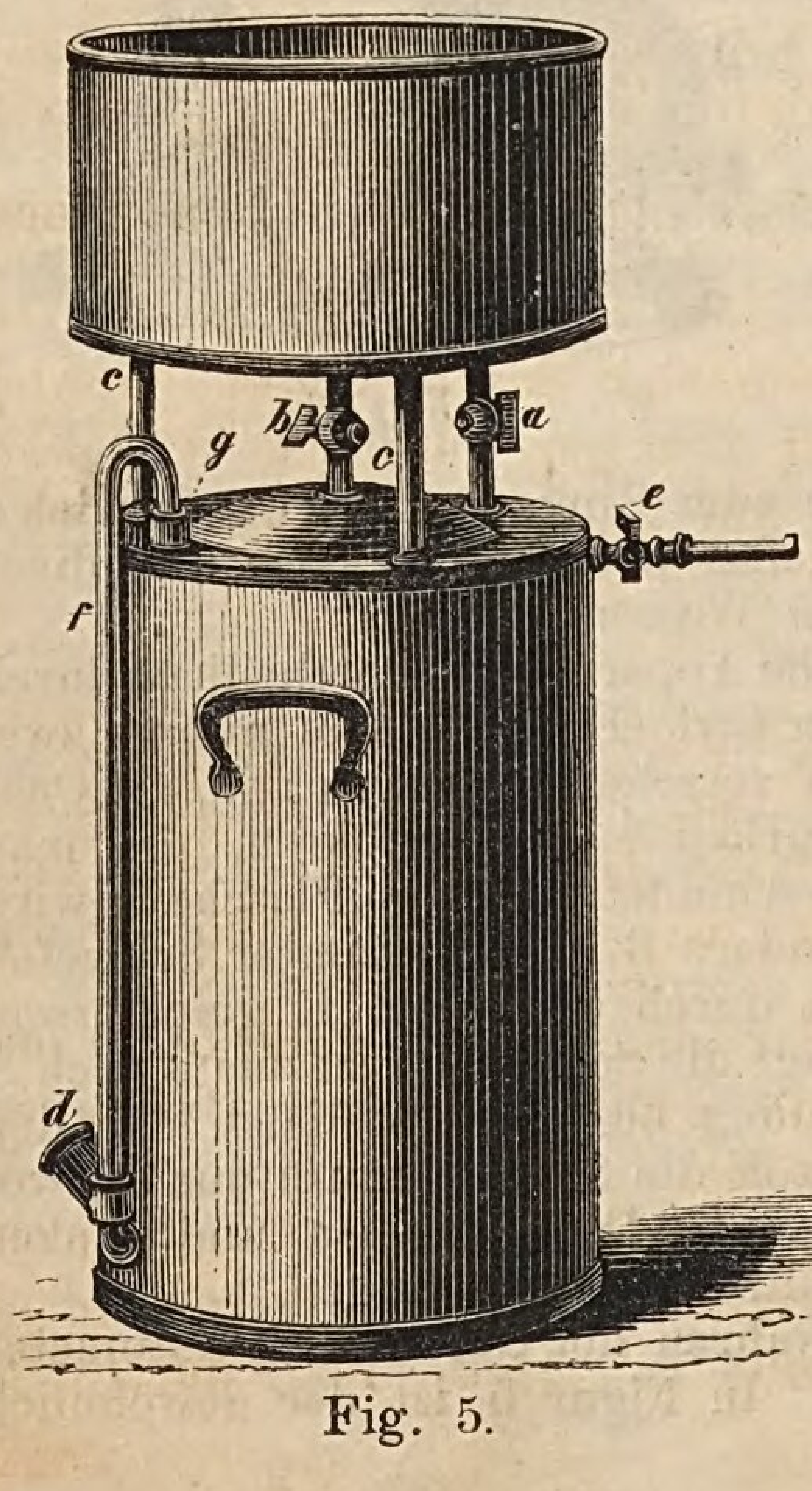


Fig. 5.

in den Laboratorien gebräuchliche Gasometer (von Pepys) abgebildet. Derselbe ist aus Kupfer- oder Zinkblech verfertigt und besteht aus zwei cylinderförmigen Gefässen, einem untern geschlossenen und einem obern offenen, die durch die beiden Röhren a und b mit einander communiciren (die zwei Röhren c und c′ dienen nur als Stützen). Um in diesem Apparate Gase aufzusammeln, muss derselbe zuerst mit Wasser gefüllt werden. Dazu giesst man Wasser in das obere Gefäss und öffnet die Hähne a und e; das Wasser fliesst dann durch die bis nahe an den Boden reichende Röhre a in die untere Trommel, während die Luft durch den Hahn e entweicht. Die seitliche gläserne Röhre f gestattet die Beobachtung des Wasserstandes. Wenn die untere

Trommel mit Wasser gefüllt ist, schliesst man die Hähne e und a (der letzte Rest von Luft kann durch Oeffnen des Hahnes b entfernt werden). Um nun den Gasometer mit Gas zu füllen öffnet man den Deckel des seitlichen Tubulus d und setzt in denselben die Gasableitungsröhre ein; das Gas steigt in die Trommel, während das Wasser durch den Tubulus abfliesst. Wenn die Trommel gefüllt ist, schliesst man den Deckel d und kann dann, nachdem man in das obere Gefäss Wasser gegossen und den Hahn a geöffnet, das Gas beliebig durch e oder b auslassen.

Ausser dem beschriebenen Gasometer werden noch verschiedene andere gebraucht; sehr geeignet zum Aufbewahren von Gasen sind auch Kautschukschläuche.

P h y s i k a l i s c h e E i g e n s c h a f t e n. Der Wasserstoff ist ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack, welches bis jetzt weder durch Kälte noch durch Druck (bis zu 1000 Atmosphären) verdichtet werden konnte. Sein Lichtbrechungs- und Wärmeleitungsvermögen ist grösser als das der anderen Gase. In Wasser ist er wenig löslich, indem 100 Volume nur 1,9 Volume Wasserstoff lösen. Von allen Gasen ist der Wasserstoff das leichteste: er ist 14,46 mal leichter als die Luft; sein specifisches Gewicht auf Luft als Einheit bezogen beträgt daher $\frac{1}{14,46} = 0,06926$. Es ist aber in vielen Beziehungen bequemer, das specifische Gewicht der Gase auf Wasserstoff als Einheit zu beziehen. Wenn man das specifische Gewicht der Gase auf Wasserstoff = 1 bezogen durch A bezeichnet, und das specifische Gewicht auf Luft = 1 durch D, so ist

$$A = D \times 14,46 \text{ und } D = \frac{A}{14,46}.$$

Ein Kubikdecimeter (= 1 Liter) Wasserstoff wiegt bei 0^0 und einem Atmosphärendruck von 760 Millimeter (unter dem Breitengrade von 49^0) 0,089578 Gramm; ein Liter Luft, welche 14,46 mal schwerer ist, wiegt daher 1,2995 Gramm.

Dass der Wasserstoff leichter als die Luft ist, erkennt man leicht dadurch, dass ein damit gefüllter leichter Ballon von Collodium oder Kautschuk in der Luft emporsteigt; dasselbe nimmt man an mit Wasserstoff gefüllten Seifenblasen wahr. In Folge seiner Leichtigkeit lässt sich der Wasserstoff in umgekehrten Gefässen (mit der Mündung nach unten) durch Ver-

drängung der Luft aufsammeln, und ebenfalls aus einem Cylinder in einen anderen höher gelegenen übergiessen, wie das in Figur 6 zur Anschauung gebracht ist: wegen seiner Leichtigkeit steigt der Wasserstoff aus dem schräg gestellten Cylinder in den aufrechten mit Luft gefüllten, indem er aus ihm die Luft verdrängt. Eine derartige räumliche Sonderung der Gase in Folge ihrer verschiedenen specifischen Gewichte ist aber nur eine zeitweise, da sie durch Diffusion sich bald miteinander mengen.



Fig. 6.

Wegen seiner Leichtigkeit und Beweglichkeit dringt der Wasserstoff leicht durch Fugen und poröse Körper und diffundirt durch animalische und vegetabilische Häute, wie auch durch Kautschuk. Auch einige Metalle, wie Eisen, Platin, Palladium, gestatten im glühenden Zustande dem Wasserstoff freien Durchgang, während sie für die anderen Gase undurchdringlich sind; es beruht dies wohl theilweise auf einer chemischen Anziehung dieser Metalle zum Wasserstoff.

Chemische Eigenschaften. Der Wasserstoff charakterisirt sich durch seine Fähigkeit an der Luft zu brennen, wobei er sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet und Wasser bildet; daher auch sein Name Hydrogenium (von ὕδωρ, Wasser, und γεννάω, ich erzeuge). Seine Flamme ist schwach bläulich und fast leuchtlos, besitzt aber eine sehr hohe Temperatur. Ein Gemenge von Wasserstoff und Luft verbrennt angezündet mit heftiger Explosion; man muss daher, ehe man Wasserstoff, welcher sich aus einem mit Luft gefüllten Gefässe entwickelt, anzündet, erst einige Zeit verstreichen lassen bis alle Luft aus dem Gefässe verdrängt ist — im entgegengesetzten Falle würde das Gefäss durch die Explosion zertrümmert werden.

Da der Wasserstoff selbst brennbar ist, so kann er die Verbrennung an der Luft brennbarer Körper nicht unterhalten. Führt man eine brennende Kerze in einen mit Wasserstoff

gefüllten umgekehrten Cylinder (Fig. 7), so entzündet sich der Wasserstoff an der Mündung des Cylinders, die Kerze aber verlischt.

Als Product der Verbrennung von Wasserstoff in Luft, tritt Wasser auf, eine chemische Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff. Um die Bildung von Wasser beim Brennen des Wasserstoffs anschaulich zu machen, lässt man eine Wasserstoffflamme unter einer kalten Glasglocke brennen (Fig. 8). Alsbald beschlagen die Wände der Glocke mit Feuchtigkeit, welche in Wassertropfen herabrinnt. Um jede Täuschung zu vermeiden, wird der Wasserstoff zuerst durch eine Röhre mit Chlorcalcium geleitet, welches alle Feuchtigkeit zurückhält.

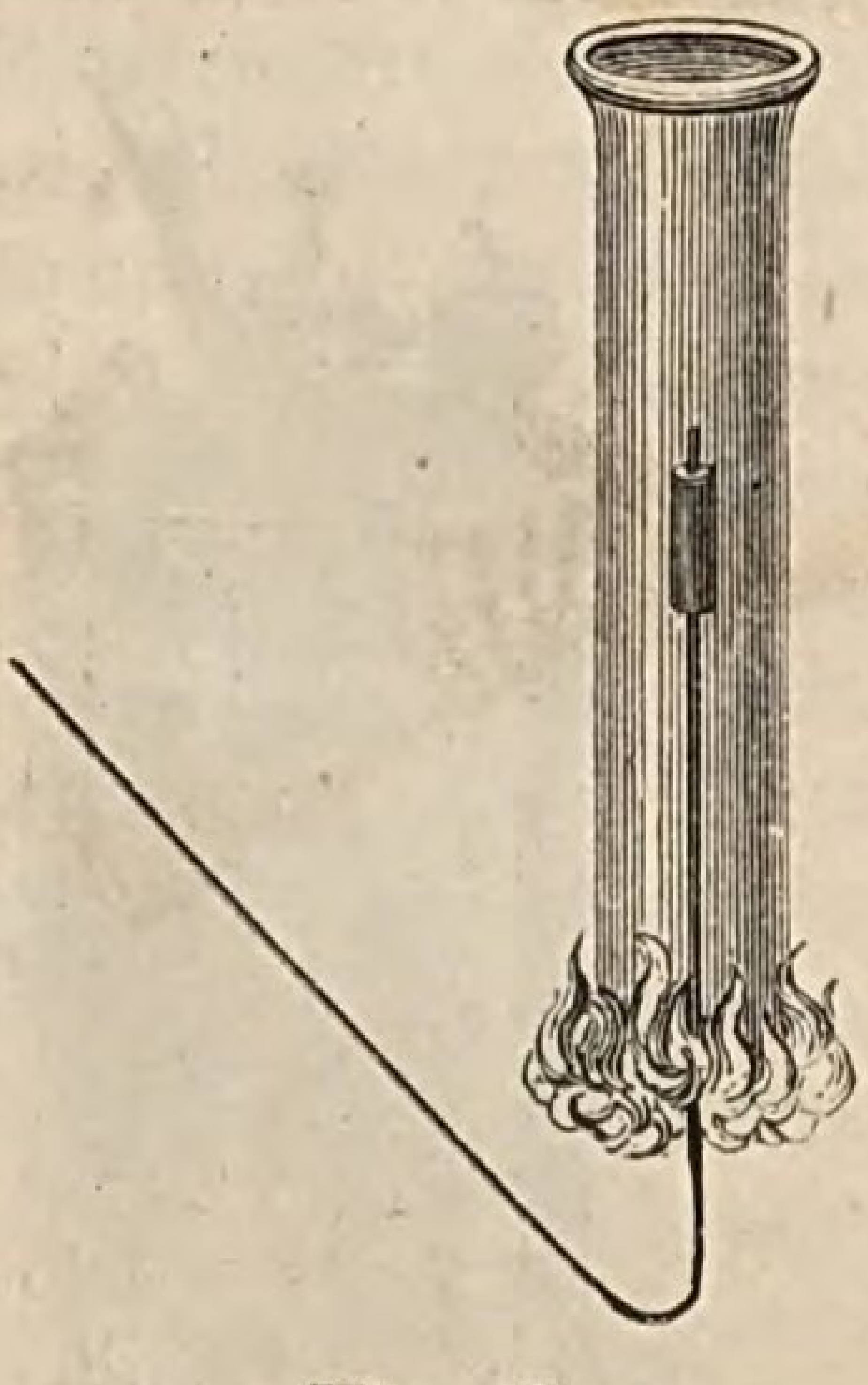


Fig. 7.

Die unmittelbare Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff geht nur bei hoher Temperatur vor sich, bei dem Con-

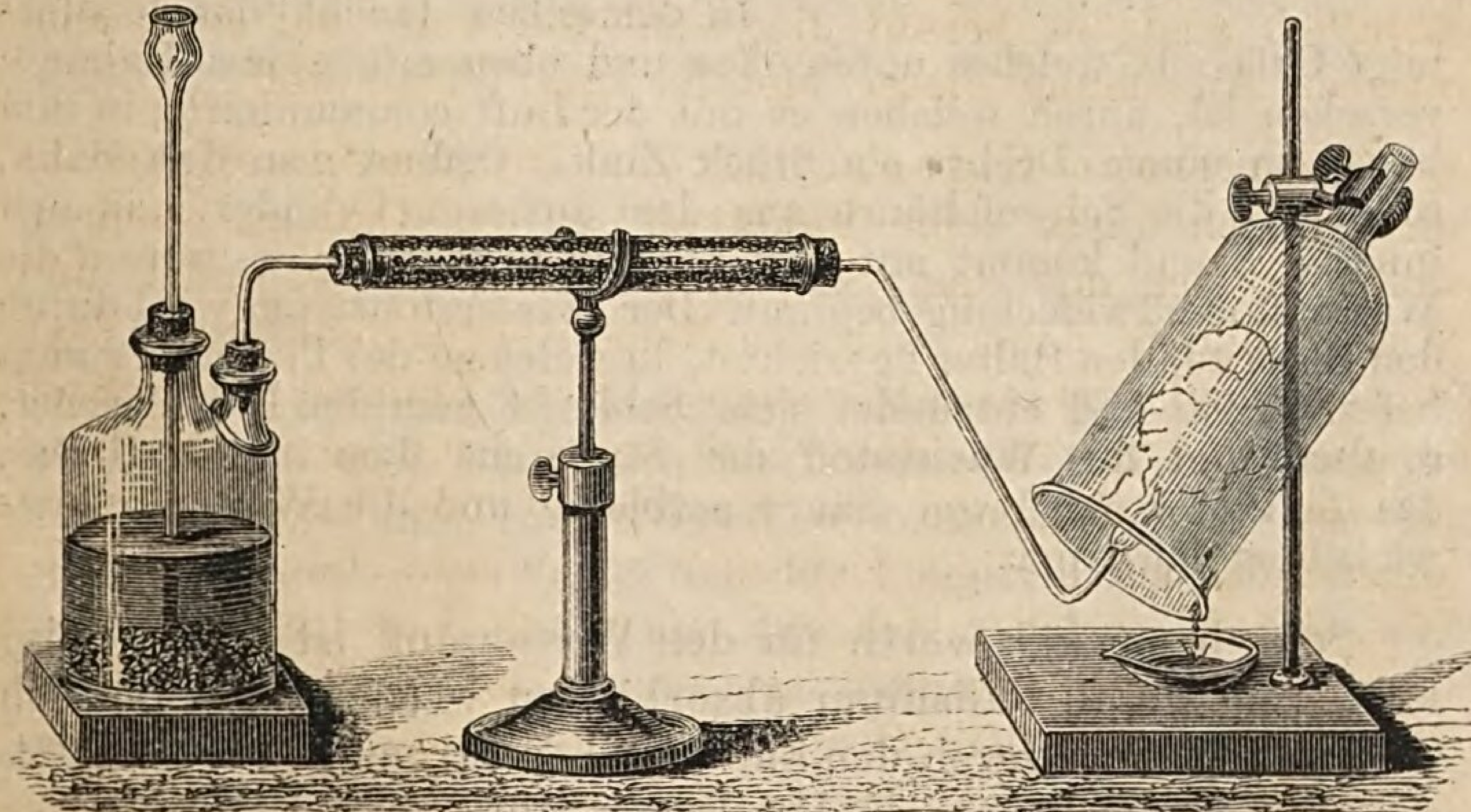


Fig. 8.

tacte mit einer Flamme oder beim Durchleiten eines electrischen Funkens. Es lässt sich aber auch die Vereinigung bei

gewöhnlicher Temperatur durch Vermittelung von Platinschwamm erzielen; letzterer besteht aus fein vertheiltem metallischem Platin und wird durch Glühen von Platinsalmiak (siehe Platin) erhalten. Richtet man einen Wasserstoffstrom auf ein Stückchen frischgeglühten Platinschwammes, so entzündet sich der Wasserstoff. Es beruht dies auf der Fähigkeit des Platins Wasserstoff und Sauerstoff auf seiner Oberfläche zu verdichten, wodurch die Reactionsfähigkeit der Gase erhöht wird.

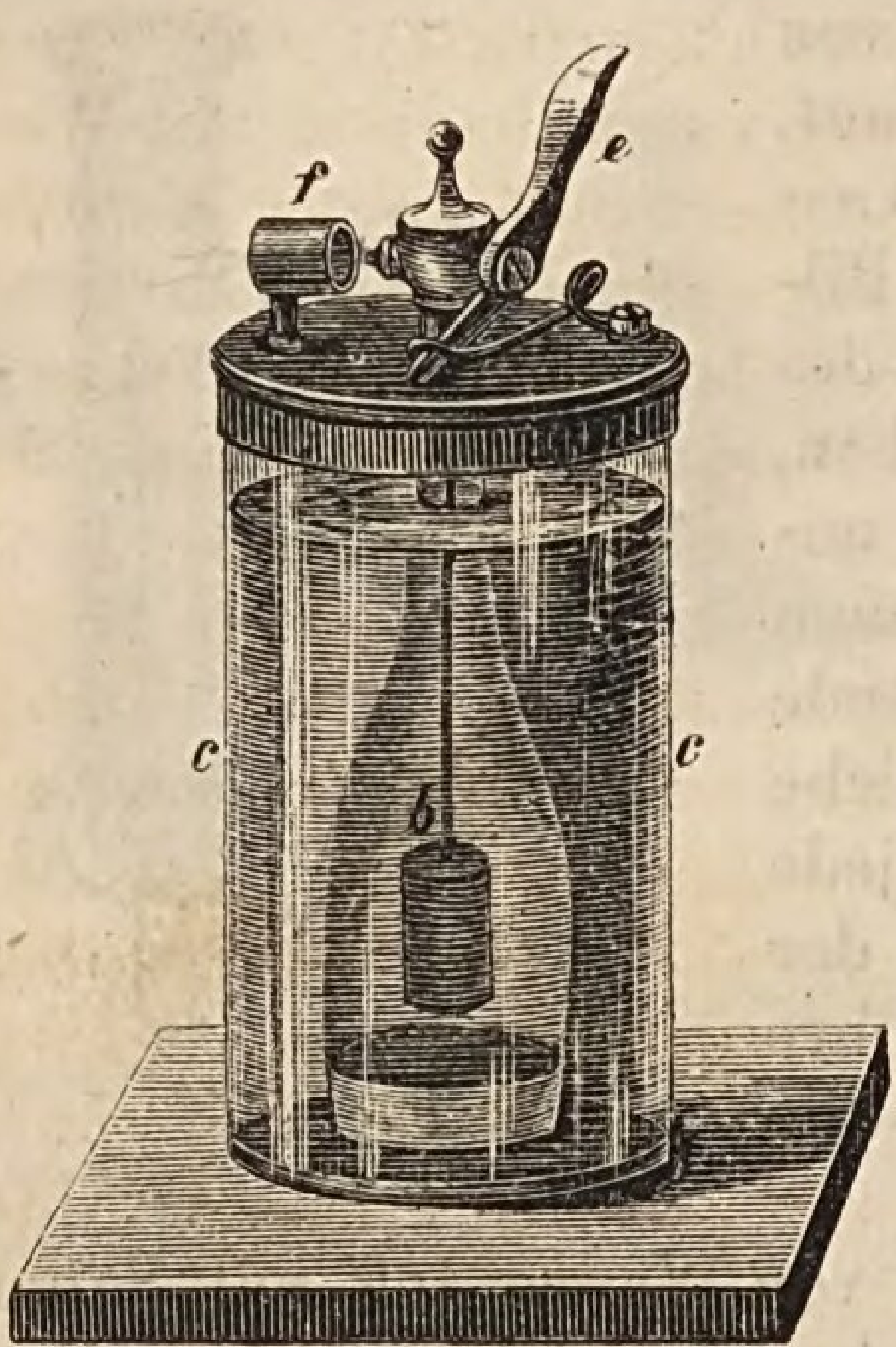


Fig. 9.

Auf diesem Verhalten beruht die Wirkung der sogenannten Zündmaschine von Doebereiner (Fig. 9). Dieselbe besteht wesentlich aus einem constanten Wasserstoff-Entwickelungs-Apparat. Der äussere gläserne Cylinder c ist mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. In demselben taucht das birnförmige Gefäss b, welches unten offen und oben mit einem Hahne e versehen ist, durch welchen es mit der Luft communicirt; in ihm hängt an einem Drahte ein Stück Zink. Oeffnet man den Hahn, so dringt die Schwefelsäure aus dem äusseren Cylinder a in den inneren b und kommt mit dem Zink in Berührung, — worauf die Wasserstoffentwickelung beginnt. Der Wasserstoffstrom wird durch den Hahn auf den Halter f gerichtet, in welchem der Platinschwamm befestigt ist, und entzündet sich. Schliesst man den Hahn wieder, so verdrängt der Wasserstoff die Säure aus dem innern Gefäss, das Zinkstück wird von Säure entblösst und die Wasserstoffentwickelung hört auf.

Sehr bemerkenswerth für den Wasserstoff ist seine Fähigkeit, vom Metall Palladium absorbirt zu werden. Bekanntlich wird das Wasser durch den galvanischeu Strom derart zersetzt, dass am electronegativen Pol Wasserstoff, am electropositiven dagegen Sauerstoff sich ausscheidet. Befestigt man aber an dem electronegativen Pol ein Stück Palladium in Blech- oder Drahtform, so findet keine Wasserstoffentwickelung statt, sondern aller Wasserstoff wird vom Palladium absorbirt und zwar

in einer Menge von über 900 Volumen des Palladiums. Hierbei dehnt sich das Palladium aus und wird leichter, behält aber sein metallisches Aussehen; auch seine Zähigkeit und seine Leitungsfähigkeit für Wärme und Electricität sind wenig verändert. Die erhaltene Verbindung von Palladium mit Wasserstoff verhält sich daher wie eine Legirung zweier Metalle; aus dem specifischen Gewicht der Verbindung lässt sich (nach Graham) berechnen, dass der in derselben condensirte Wasserstoff das specifische Gewicht 2 (Wasser = 1) besitzt, also etwas schwerer ist als das Metall Magnium. Aus dieser Thatsache schliessen wir, dass der Wasserstoff sich wie ein Metall verhält; wenn es gelingen sollte, den Wasserstoff zu condensiren, so kann man erwarten, denselben in Gestalt einer metallischen Flüssigkeit, ähnlich dem Quecksilber, zu erhalten. Der metallische Charakter des Wasserstoffs ergiebt sich ebenfalls, wie wir in der Folge sehen werden, aus seinem ganzen chemischen Verhalten. So ist der Wasserstoff befähigt, unter starkem Drucke verschiedene Metalle aus den Lösungen ihrer Salze zu verdrängen, ähnlich wie das andere Metalle thun. Beim Erhitzen des Palladiumwasserstoffs zersetzt sich die Verbindung, indem Wasserstoff entweicht, — ähnlich wie aus den Quecksilberlegirungen das Quecksilber ausgetrieben wird.

Gruppe der Halogene.

Zu der Gruppe der halogenen Elemente gehören: Chlor, Brom, Jod und Fluor, welches letztere im freien Zustande nur wenig bekannt ist. Dieselben besitzen ein vollkommen ähnliches chemisches Verhalten. Sie heissen Halogene oder Salzbilder, weil sie bei directer Vereinigung mit den Metallen salzartige Verbindungen geben.

1. Chlor.

$Cl = 35{,}5 \qquad Cl_2 = 71.$

Im freien Zustande kommt das Chlor in der Natur nicht vor, da es mit starken Affinitäten zu den meisten Körpern

begabt ist. Seine wichtigste Verbindung ist das Kochsalz oder Steinsalz, welches aus Chlor und Natrium besteht. Es wurde im Jahre 1774 vom schwedischen Chemiker Scheele entdeckt, aber erst Gay-Lussac und Thénard in Frankreich (1809) und Davy in England (1810) stellten seine elementare Natur fest.

Darstellung. Zur Darstellung des freien Chlors erwärmt man ein Gemenge von Braunstein (Manganhyperoxyd) und wässeriger Salzsäure in einem Kolben (Fig. 10), welcher mit

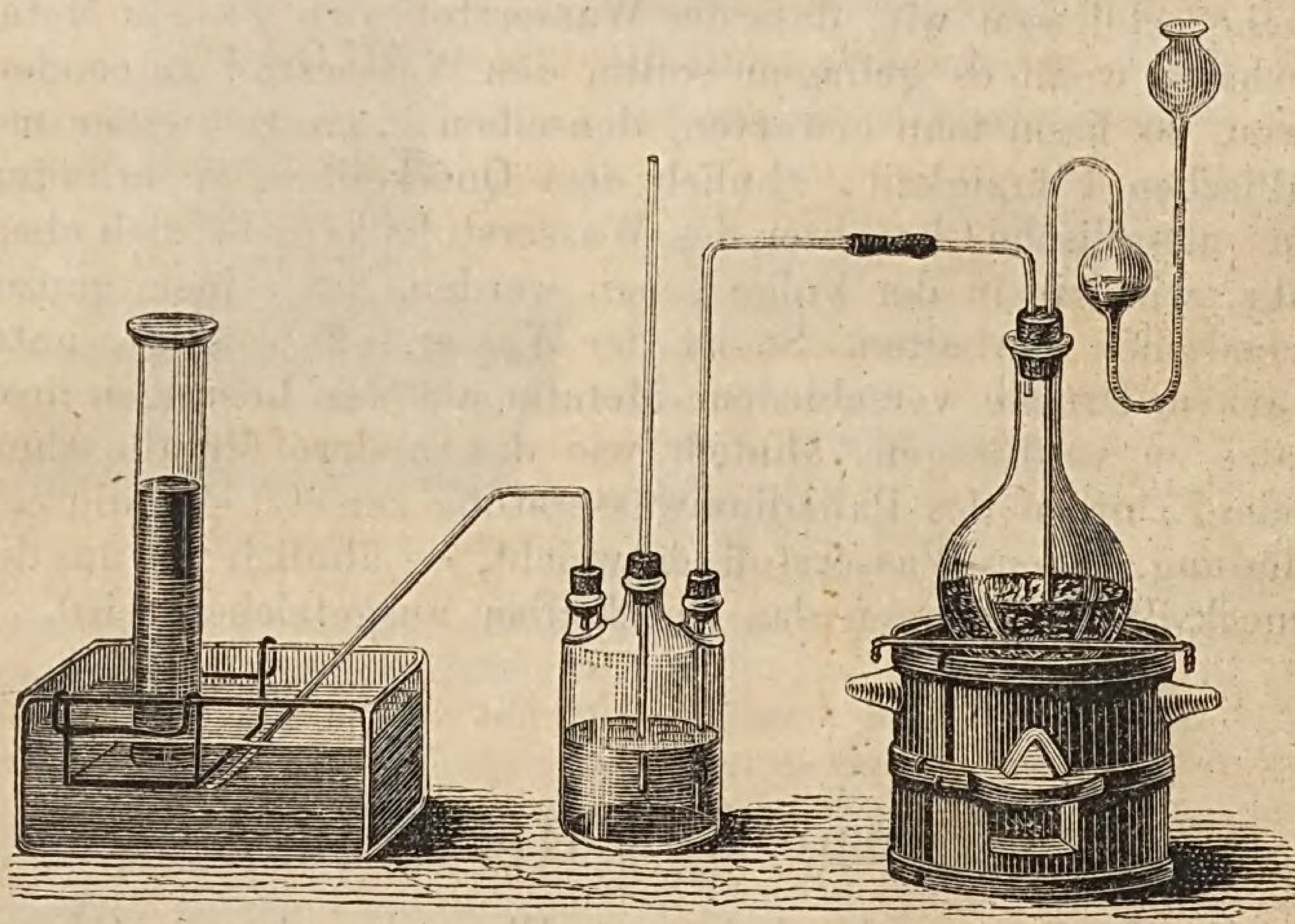


Fig. 10.

einer sogenannten Welter'schen Sicherheitsröhre versehen ist, die zur Ausgleichung des Gasdruckes dient. Das entweichende gasförmige Chlor wird in einer dreihalsigen Woulff'schen Flasche, welche Wasser enthält, gewaschen, um es von mitgerissener Salzsäure zu befreien, und dann über Wasser aufgefangen. Die Reaction zwischen Manganhyperoxyd (MnO_2) und Salzsäure (HCl) geschieht nach der Gleichung:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2;$$

das gebildete Manganchlorür ($MnCl_2$) bleibt im Wasser gelöst.

Die Entwickelung des Chlor geht gleichmässiger vor sich, wenn man eine Mischung von Braunstein (5 Theile), Kochsalz (4 Theile) und Schwefelsäure (12 Th. mit 6 Th. Wasser verdünnt) anwendet:

$$MnO_2 + 2NaCl + 2SO_4H_2 = SO_4Mn + SO_4Na_2 + Cl_2$$

Kochsalz Schwefelsäure Mangansulfat Natriumsulfat

Man kann diese Reaction in zwei Phasen theilen. Vorerst wird das Kochsalz (Chlornatrium) durch Schwefelsäure zersetzt, wobei Natriumsulfat und Salzsäure entstehen:

$$2NaCl + SO_4H_2 = SO_4Na_2 + 2HCl.$$

Die entstandene Salzsäure wirkt alsdann, nebst einer neuen Menge Schwefelsäure, auf das Manganhyperoxyd:

$$MnO_2 + SO_4H_2 + 2HCl = SO_4Mn + 2H_2O + Cl_2$$

Diese zweite Methode ist für das Laboratorium zweckmässiger; die erste Methode dagegen (Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein) wird in der Technik als die billigere vorgezogen.

Da das Chlorgas sich in kaltem Wasser ziemlich leicht löst, thut man gut, es über warmem Wasser aufzufangen. Ueber Quecksilber kann es nicht aufgefangen werden, da es sich mit demselben leicht verbindet. Will man ganz trockenes Chlor haben, so leitet man es durch eine Woulff'sche Flasche mit Schwefelsäure, welche alle Feuchtigkeit absorbirt. Um solches trockenes Chlor aufzufangen kann man es direkt in ein aufrecht stehendes leeres Gefäss leiten (vergleiche Fig. 18 Seite 38); das schwerere Chlor verdrängt dann die leichtere Luft.

Physikalische Eigenschaften. Das Chlor ist ein gelbgrünes Gas (daher sein Name, von χλωρὸς) von durchdringendem, erstickendem Geruch. Sein specifisches Gewicht auf Wasserstoff = 1 bezogen ist 35,5; auf Luft = 1 bezogen ist es daher $\frac{35,5}{14,46} = 2,45$. Es verdichtet sich bei 15° C. unter dem Druck von 4 Atmosphären (bei — 40° C schon unter gewöhnlichem Druck) zu einer gelben Flüssigkeit. Die Verdichtung des Chlors lässt sich leicht auf folgende Weise bewirken. In den einen zugeschmolzenen Schenkel einer knieförmig gebogenen Glassröhre (Fig. 11) bringt man Krystalle von Chlorhydrat ($Cl_2 + 10H_2O$, siehe unten) und schmilzt dann auch den andern Schenkel zu. Den gefüllten Schenkel bringt man in ein Wasserbad, den andern kühlt man in Schnee. Erhitzt man nun das Wasserbad etwas über 30°, so zersetzt sich das Chlorhydrat in Wasser und Chlor, welches sich im

andern Schenkel zu einer Flüssigkeit verdichtet. Kühlt man den vorerst erwärmten Schenkel in einer Kältemischung, so destillirt das flüssige Chlor zurück und wird wieder vom Wasser absorbirt. An Stelle des Chlorhydrats kann man auch mit Chlorgas gesättigte Holzkohle anwenden; letztere absorbirt gegen 200 Volume Chlor, die es beim Erwärmen wieder ausscheidet.

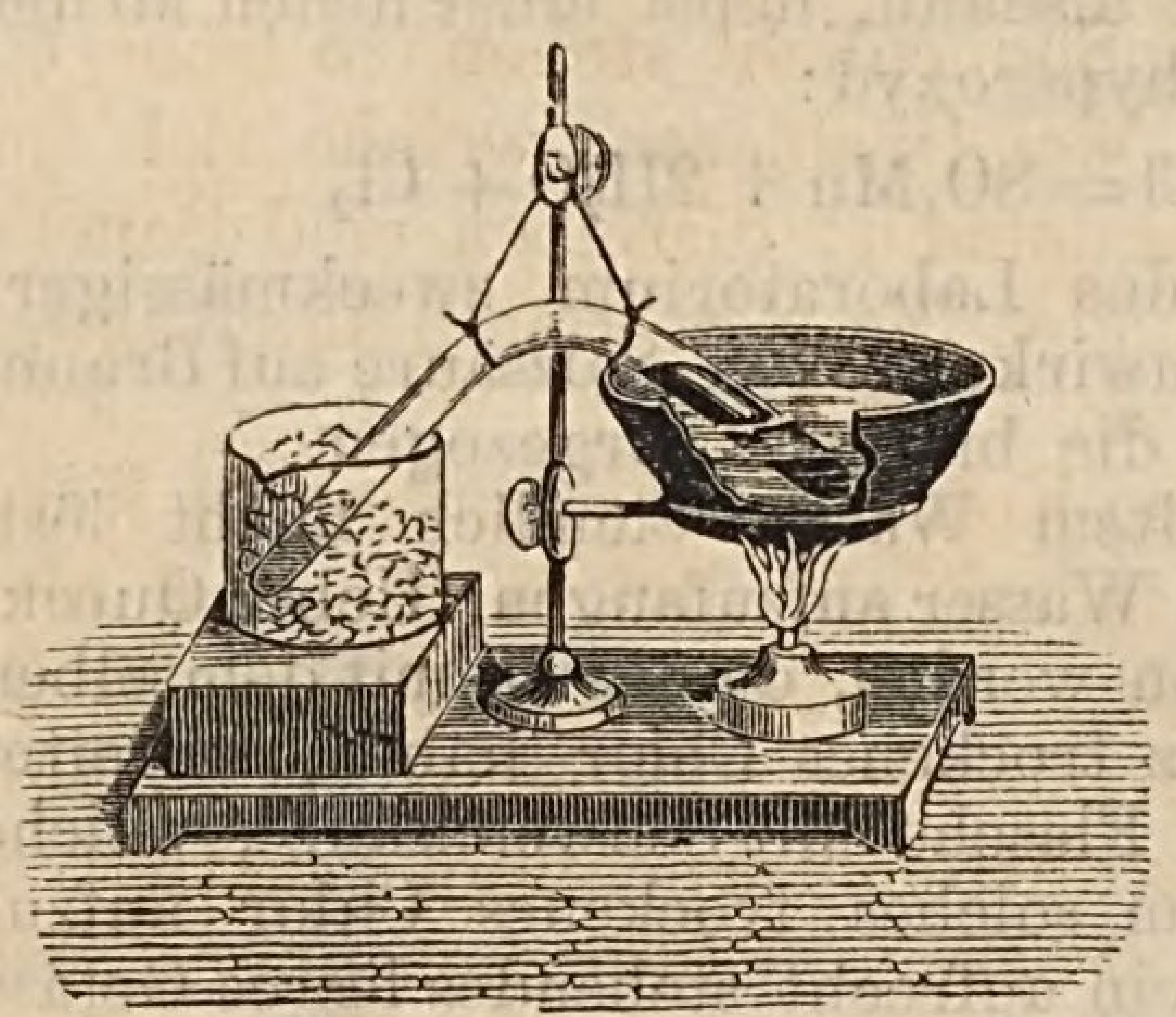


Fig. 11.

Ein Volum Wasser absorbirt bei 20° C. 2 Volume Chlor, bei 8° 3 Volume. Die wässerige Chlorlösung heisst Chlorwasser *(Aqua chlori)*, besitzt fast alle chemischen Eigenschaften des freien Chlors und wird daher häufig im Laboratorium an Stelle des gasförmigen Chlors angewandt. Kühlt man in der Kälte gesättigtes Chlorwasser unter 0° ab, so scheiden sich gelbe schuppenförmige Krystalle von Chlorhydrat aus, welche die Formel ($Cl_2 + 10H_2O$) haben; man betrachtet diesen Körper als eine Verbindung von Chlor mit Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich diese Verbindung wieder in Wasser und Chlor.

Chemische Eigenschaften. Das Chlor besitzt starke Affinitäten zu fast allen Elementen. Es verbindet sich direct mit den meisten Metallen schon bei gewöhnlicher Temperatur zu salzähnlichen Chlormetallen. Wirft man dünnes Blattkupfer (unächtes Blattgold), oder besser gepulvertes Antimon oder Arsen in ein mit trockenem Chlorgas gefülltes Gefäss, so verbrennen diese Körper mit hellem Licht; ein Stückchen Phosphor entzündet sich ebenfalls in einer Chloratmosphäre.

Ebenso energisch vereinigt sich Chlor mit Wasserstoff. Ein Gemenge gleicher Raumtheile beider Gase verbindet sich im directen Sonnenlicht unter heftiger Explosion *(Chlorknallgas)*. Im zerstreuten Tageslicht ist die Einwirkung nur eine all-

mählige; im Dunkeln findet sie gar nicht statt. Die starke Affinität des Chlors zum Wasserstoff äussert sich ebenfalls an den Wasserstoffverbindungen; die meisten derselben werden durch Chlor derart zersetzt, dass es ihnen den Wasserstoff entzieht und damit Chlorwasserstoff bildet. So wird das Wasser durch Chlor in Chlorwasserstoff und Sauerstoff zersetzt:

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

Lässt man einen mit Chlorwasser gefüllten, in Chlorwasser umgekehrten Cylinder im directen Sonnenlicht stehen, so bemerkt man bald die Entwickelung von Gasblasen, welche sich im obern Theil des Cylinders ansammeln; dieselben sind Sauerstoff. Im zerstreuten Licht findet die Zersetzung langsamer statt, durch Erwärmen wird sie beschleunigt.

Auch die wasserstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen werden durch Chlor verändert, indem sie ihm Wasserstoff abgeben. Hierbei ist die Reaction zuweilen so energisch dass der Kohlenstoff im freien Zustande abgeschieden wird. Bringt man z. B. einen mit frisch destillirtem Terpentinöl getränkten Streifen Fliesspapier in eine trockene Chloratmosphäre, so verkohlt das Papier sofort. Eine brennende Wachskerze fährt in Chlorgas mit russender Flamme (unter Kohlenstoffausscheidung) zu brennen fort.

Die organischen (kohlen- und wasserstoffhaltigen) Farbstoffe werden durch feuchtes Chlorgas entfärbt. So werden die dunkelblauen Lösungen von Indigo und Lakmus durch Chlorwasser fast farblos; gefärbte Blumen werden in feuchtem Chlorgas schnell gebleicht. Hierauf beruht die Anwendung des Chlors zum Bleichen der Gewebe, wie auch zum Zerstören von Fäulnissstoffen und Miasmen — Chlordesinfection (vergl. auch Bleichkalk).

Die bleichenden Wirkungen des Chlors sind meistens durch die Anwesenheit von Wasser bedingt. Sie beruhen wahrscheinlich auf der oxydirenden Wirkung des Sauerstoffs, welcher durch das Chlor aus dem Wasser freigemacht wird (siehe oben). Dem freien Sauerstoff kommt diese Eigenschaft nicht zu, wohl aber dem sich bildenden, freiwerdenden. Wir werden später sehen, dass auch mehrere andere Elemente im sogenannten Entstehungsmomente (*in statu nascendi*) energischer wirken als im freien; die Ursache davon wird im Späteren erläutert werden.

2. Brom.

$Br = 80 \quad Br = 160.$

Das Brom, ein völliges Analogon des Chlors, wurde 1826 von Balard entdeckt. Als Bromnatrium findet es sich, zugleich mit Chlornatrium, jedoch in viel geringerer Menge, im Meerwasser (namentlich in dem des todten Meeres) und in vielen Soolquellen, wie in Kreuznach und in Hall. Bei der Verdunstung des Meer- und Soolwassers scheidet sich zuerst Chlornatrium (Kochsalz) aus; in der Mutterlauge finden sich unter andern leicht löslichen Salzen Bromnatrium und Brommagnesium. Als Hauptmaterial zur Bromgewinnung dienen jetzt die auf den Steinsalzlagern von Stassfurt bei Magdeburg aufgelagerten obern Schichten, welche unter andern Salzen auch Bromsalze enthalten. Die Darstellung des Broms geschieht ganz analog wie die des Chlors. Man übergiesst ein Gemenge von Bromnatrium und Manganhyperoxyd mit Schwefelsäure und erwärmt es:

$$MnO_2 + 2NaBr + 2SO_4H_2 = SO_4Mn + SO_4Na_2 + Br_2.$$

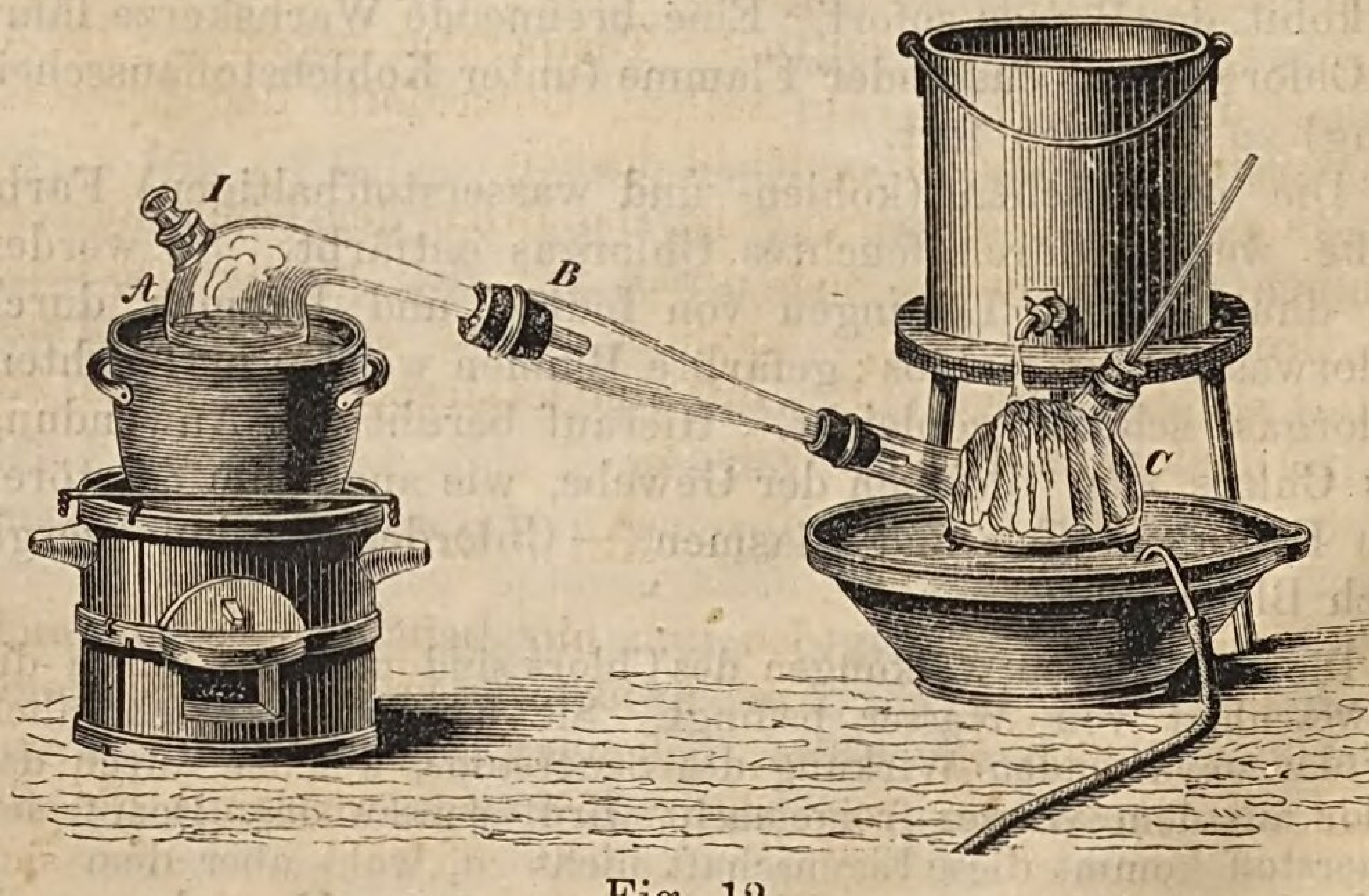


Fig. 12.

Die Operation kann in dem in Fig. 12 abgebildeten Apparate ausgeführt werden, welcher auch zu vielen andern Destil-

lationen dient. Die Retorte A, welche die Mischung enthält, wird in einem Wasserbade erhitzt; die mit dem Retortenhalse verbundene kegelförmige Röhre B, welche Allonge genannt wird, dient zum Vorkühlen der überdestillirenden Dämpfe, welche in der mit kaltem Wasser oder Eis gekühlten Vorlage C condensirt werden. Auch durch Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung von Bromnatrium lässt sich freies Brom ausscheiden.

Das Brom bildet eine schwere, rothbraune Flüssigkeit von höchst durchdringendem, chlorähnlichem Geruch (daher der Name Brom von *βρῶμος* Gestank). Bei $7^0,3$ erstarrt das Brom zu einer gelbgrünen, schuppigen Krystallmasse, die metallglänzend ist und dem Jode gleicht. Das flüssige Brom hat bei 0^0 das specifische Gewicht 3,18 (Wasser = 1); es ist sehr flüchtig, bildet schon bei mittlerer Temperatur dunkelbraune Dämpfe und siedet bei 63^0 C., indem es sich in einem gelbrothen Dampf verwandelt. Die Dampfdichte beträgt 80 (Wasserstoff = 1), oder 5,39 (Luft = 1).

In Wasser ist das Brom etwas löslicher als das Chlor. Kühlt man Bromwasser unter 4^0 C. ab, so krystallisirt das dem Chlorhydrate analoge Bromhydrat ($Br_2 + 10H_2O$) aus, welches sich bei mittlerer Temperatur zersetzt. In Alkohol und besonders in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist das Brom leicht löslich.

In chemischer Beziehung ist das Brom dem Chlor äusserst ähnlich und verbindet sich direct mit den meisten Metallen zu Brommetallen; es besitzt aber etwas schwächere Affinitäten als das Chlor und wird von letzterem aus seinen Metallverbindungen ausgeschieden:

$$KBr + Cl = KCl + Br.$$

Mit Wasserstoff vereinigt es sich nur beim Erwärmen, nicht aber im Sonnenlicht. Auf Kohlenwasserstoff-Verbindungen wirkt es ähnlich wie Chlor, indem es ihnen Wasserstoff entzieht. Stärkekleister wird durch Bromwasser orange gefärbt.

3. Jod.

$J = 127 \quad J_2 = 254.$

In Verbindung mit Natrium kommt das Jod, zugleich mit Brom, im Meerwasser und in einigen Mineralquellen, namentlich in Hall in Oesterreich und in der Adelheitsquelle in Bayern, vor. In diesen Quellen lässt sich das Jod leicht direct nachweisen; im Meerwasser ist es aber in so geringer Menge enthalten, dass seine directe Abscheidung daraus technisch unvortheilhaft ist. Die Extraction wird jedoch durch verschiedene Meerorganismen, namentlich Seealgen vermittelt, welche das Jod aus dem Meerwasser resorbiren. Diese Algen werden durch die Fluth an verschiedenen Meeresküsten ausgeworfen und geben beim Verbrennen eine Asche (in Schottland Kelp, in der Normandie Varec genannt), welche das Hauptmaterial zur Jodgewinnung darstellt. In dieser Asche wurde das Jod zufällig im Jahre 1811 entdeckt und später 1815 von Gay-Lussac untersucht und als Element festgestellt. Zur Darstellung des Jods wird die Asche mit Wasser ausgelangt, die Lösung concentrirt und das gewonnene Jodnatrium und Jodmagnesium weiter verarbeitet. In letzter Zeit wird das Jod ebenfalls aus den Mutterlaugen des rohen Chilisalpeters gewonnen. Die Abscheidung des Jods aus seinen Metallverbindungen geschieht in derselben Weise wie die des Chlors und Broms, durch Destillation mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure. Bequemer ist es aber durch die wässerige Lösung des Salzes Chlor (oder besser salpetrige Säure) zu leiten, wobei sich alles Jod ausscheidet:

$$KJ + Cl = KCl + J.$$

Das in Gestalt eines grauschwarzen Pulvers ausgeschiedene Jod wird auf einem Filter gesammelt, getrocknet und dann sublimirt.

Das Jod ist ein grauschwarzer Körper, welcher in grossen rhombischen Tafeln sublimirt, die starken Metallglanz besitzen. Es hat einen eigenthümlichen, etwas an Chlor erinnernden Geruch; es färbt die Haut braun und wirkt etwas ätzend, aber viel weniger stark als das Brom. Sein specifisches Ge-

wicht beträgt 4,95. Es schmilzt bei 107° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit und siedet bei gegen 180°, indem es sich in einen dunkelvioletten Dampf verwandelt — daher der Name Jod, von ἰώδης, veilchenblau). Die Dampfdichte beträgt 127 (Wasserstoff = 1) oder 8,7 (Luft = 1).

In Wasser ist das Jod wenig löslich, leichter in Alkohol *(Tinctura Jodi)*, sehr leicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; die beiden letzteren Körper färben sich dabei rothviolett.

Seinem chemischen Verhalten nach ist das Jod dem Brom und Chlor sehr ähnlich, es besitzt aber nur viel schwächere Affinitäten, weshalb es durch diese beiden Elemente aus seinen Metallverbindungen ausgeschieden wird. Mit den Metallen verbindet es sich meist nur beim Erwärmen; mit Wasserstoff vereinigt es sich nicht direct. Auch entzieht es nicht den Wasserstoff aus dessen Kohlenstoffverbindungen.

Sehr charakteristisch für das Jod ist seine Eigenschaft Stärkekleister dunkelblau zu färben. Fügt man zu der Lösung eines Jodmetalles Stärkekleister und einige Tropfen Chlorwasser, so färbt sich sofort der Kleister durch das ausgeschiedene Jod dunkelblau. Es dient diese Reaction zur Entdeckung der kleinsten Mengen Jod.

Das Jod findet eine ausgedehnte Anwendung in der Medicin, Photographie und zur Darstellung von Anilinfarben.

4. Fluor.

$Fl = 19$ $(Fl_2 = 38)$.

Das Fluor besitzt so starke Affinitäten zu fast allen Körpern, dass es im freien Zustande nicht dargestellt werden konnte, da es alle Gefässe, aus Glas und auch Platin angreift. Seine wichtigste Verbindung ist der Flussspath (Fluorcalcium $CaFl_2$), welcher zur Darstellung der andern dient, die den Chlorverbindungen sehr ähnlich sind. Erhitzt man Fluorsilber in einem Chlorstrom, oder Fluorcalcium in einem Sauerstoffstrom, so entweicht ein farbloses, heftig riechendes Gas, welches Glas und alle Metalle stark angreift. Leitet man das Gas in Wasser, so wird aus demselben Sauerstoff entwickelt:

$$H_2O + Fl_2 = 2HFl + O.$$

Es ist dieses Gas wahrscheinlich freies Fluor. Seine Affinitäten zu den Metallen und Wasserstoff sind viel stärker als die des Chlors.

Auf Grund später zu entwickelnder theoretischer Betrachtungen ergibt sich das specifische Gewicht des freien Fluorgases zu 19 (Wasserstoff = 1).

Die betrachteten 4 ähnlichen Elemente, das Fluor, Chlor, Brom und Jod, weisen graduelle Verschiedenheiten in ihren Eigenschaften auf, und, was bemerkenswerth ist, es steht diese Gradation in directem Zusammenhang mit den specifischen Gewichten dieser Elemente in Gas- oder Dampfform:

	Fl	Cl	Br	J
Specif. Gew.	(19)	35,5	80	127

Mit der Erhöhung des specifischen Gewichtes findet gleichsam eine Condensation der Materie statt, welche sich in der verminderten Flüchtigkeit ausdrückt. Das Fluor ist gasförmig; das Chlor kann leicht zu einer Flüssigkeit condensirt werden; das Brom ist bei mittlerer Temperatur eine Flüssigkeit; das Jod endlich ist ein fester Körper. Hiermit stehen auch die anderen physikalischen Eigenschaften im Zusammenhange, wie das aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

	Fluor	Chlor	Brom	Jod
Schmelztemperatur	—	—	— 7°	+ 107°
Siedetemperatur	—	— 40°	+ 63°	+ 180°
Specif. Gew. in flüssig. oder festem Zustande	—	1,33	2,97	4,97
Farbe	farblos	gelb	braun	schwarz

Eine ebensolche Gradation zeigen, wie wir gesehen haben, die chemischen Affinitäten dieser 4 Elemente zu den Metallen und Wasserstoff: das Fluor wirkt am energischsten, das Jod

am schwächsten. Es wird daher jedes höhere Element durch die niedrigeren aus seinen löslichen Metall- und Wasserstoffverbindungen ausgeschieden. Wir werden später sehen, dass die Affinitätsenergie der Halogene zum Sauerstoff und einigen andern Metalloiden gerade die umgekehrte ist.

Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff.

Die Halogene geben mit Wasserstoff gasförmige, in Wasser leicht lösliche Verbindungen, welche säureartiger Natur sind.

1. Chlorwasserstoff.

$HCl = 36{,}5$ Gasdichte $= 18{,}25$.

Die directe Vereinigung des Chlors mit Wasserstoff findet beim Erhitzen (bei Berührung mit einer Flamme) und unter der Einwirkung des directen Sonnenlichtes oder anderer chemisch wirksamer Strahlen statt; im zerstreuten Lichte ist die Einwirkung nur eine allmählige, im Dunkeln findet sie nicht statt.

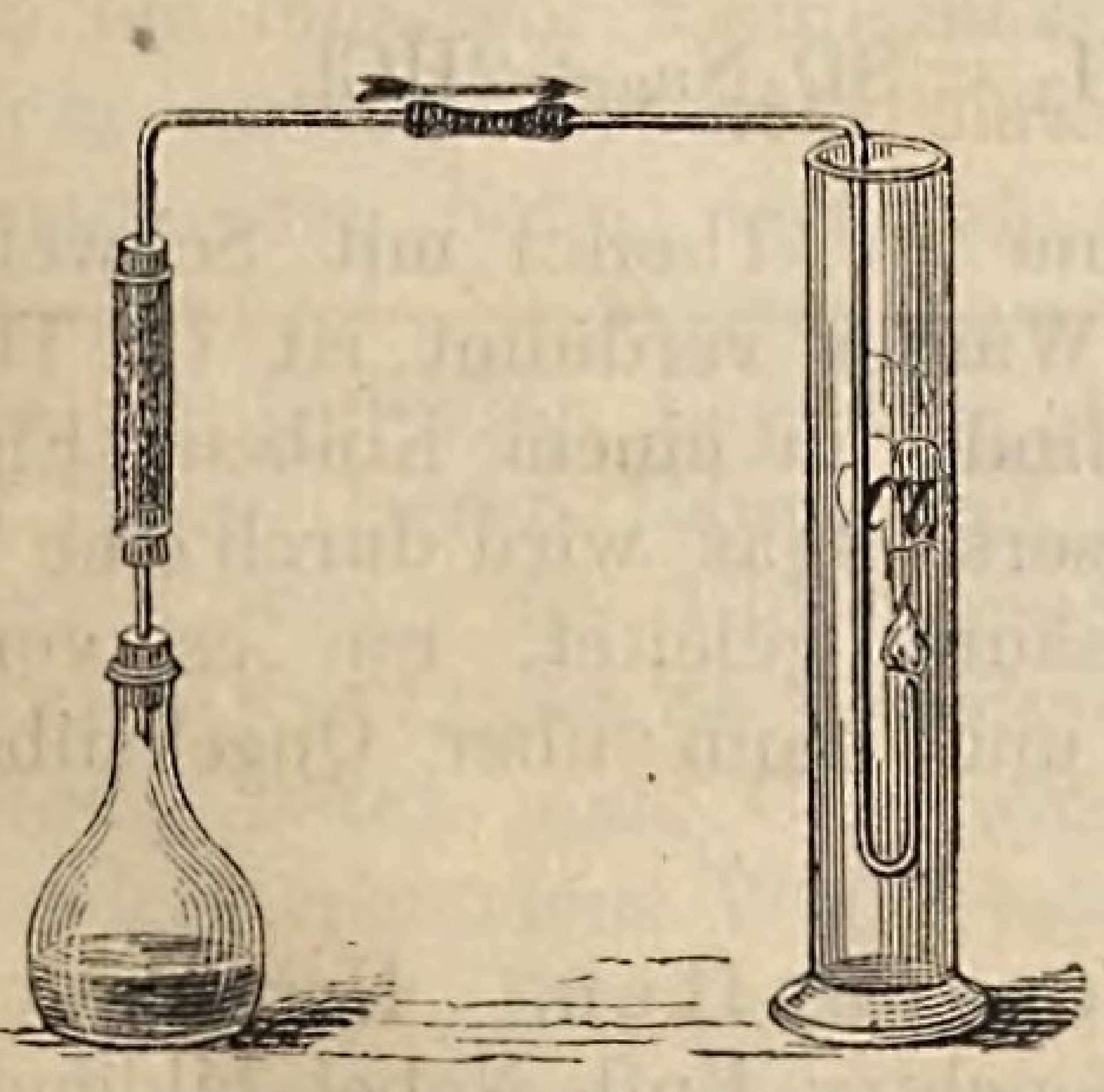


Fig. 13.



Fig. 14.

Führt man eine an der Luft entzündete Wasserstoffflamme in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder (Fig. 13), so fährt

sie im Chlor zu brennen fort. Der umgekehrte Vorgang, das Brennen von Chlor in Wasserstoff lässt sich leicht in folgendem Versuch zeigen (Fig. 14). Man füllt einen umgekehrten gläsernen Cylinder durch Verdrängen der Luft mit Wasserstoff, zündet den Wasserstoff an der Mündung des Cylinders an und führt sofort in den Cylinder eine Röhre ein, durch welche trockenes Chlorgas strömt. Das Chlor entzündet sich dann an der Wasserstoffflamme und brennt im Wasserstoffgas weiter. Wir sehen aus diesen Experimenten, dass die Brennbarkeit und das Brennen nur relative Erscheinungen sind; wenn Wasserstoff in Chlor (oder in der Luft) brennbar ist, so ist umgekehrt das Chlor (oder die Luft) in Wasserstoff brennbar. Unter Verbrennung versteht man in der Chemie jede chemische Vereinigung eines Körpers mit einem gasförmigen Mittel, welche mit Lichterscheinung vor sich geht.

Ein Gemenge gleicher Volume Chlor und Wasserstoff heisst Chlorknallgas und explodirt unter den oben angegebenen Bedingungen der Vereinigung beider Körper äusserst heftig. Als Vereinigungsproduct von Chlor und Wasserstoff erscheint der gasförmige Chlorwasserstoff.

Die Darstellung des Chlorwasserstoffs geschieht am bequemsten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlornatrium (Kochsalz), wobei festes Natriumsulfat und Chlorwasserstoffgas auftreten:

$$2NaCl + SO_4H_2 = SO_4Na_2 + 2HCl.$$

Man übergiesst Chlornatrium (5 Theile) mit Schwefelsäure (9 Theile), die mit etwas Wasser verdünnt ist (2 Th.) und erwärmt die Mischung gelinde in einem Kolben (Fig. 15). Das entweichende Chlorwasserstoffgas wird durch eine Woulff'sche Flasche mit Schwefelsäure geleitet, um es von aller Feuchtigkeit zu befreien, und dann über Quecksilber aufgefangen.

Physikalische Eigenschaften. Der Chlorwasserstoff ist ein farbloses, an feuchter Luft Nebel bildendes Gas von stechendem Geruch. Unter dem Druck von 40 Atmosphären (bei 10° C.) verdichtet es sich zu einer Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,27, welche bei — 90° erstarrt.

Das specifische Gewicht des Gases (die Gasdichte) beträgt 18,25 (Wasserstoff = 1) oder 1,247 (Luft = 1).

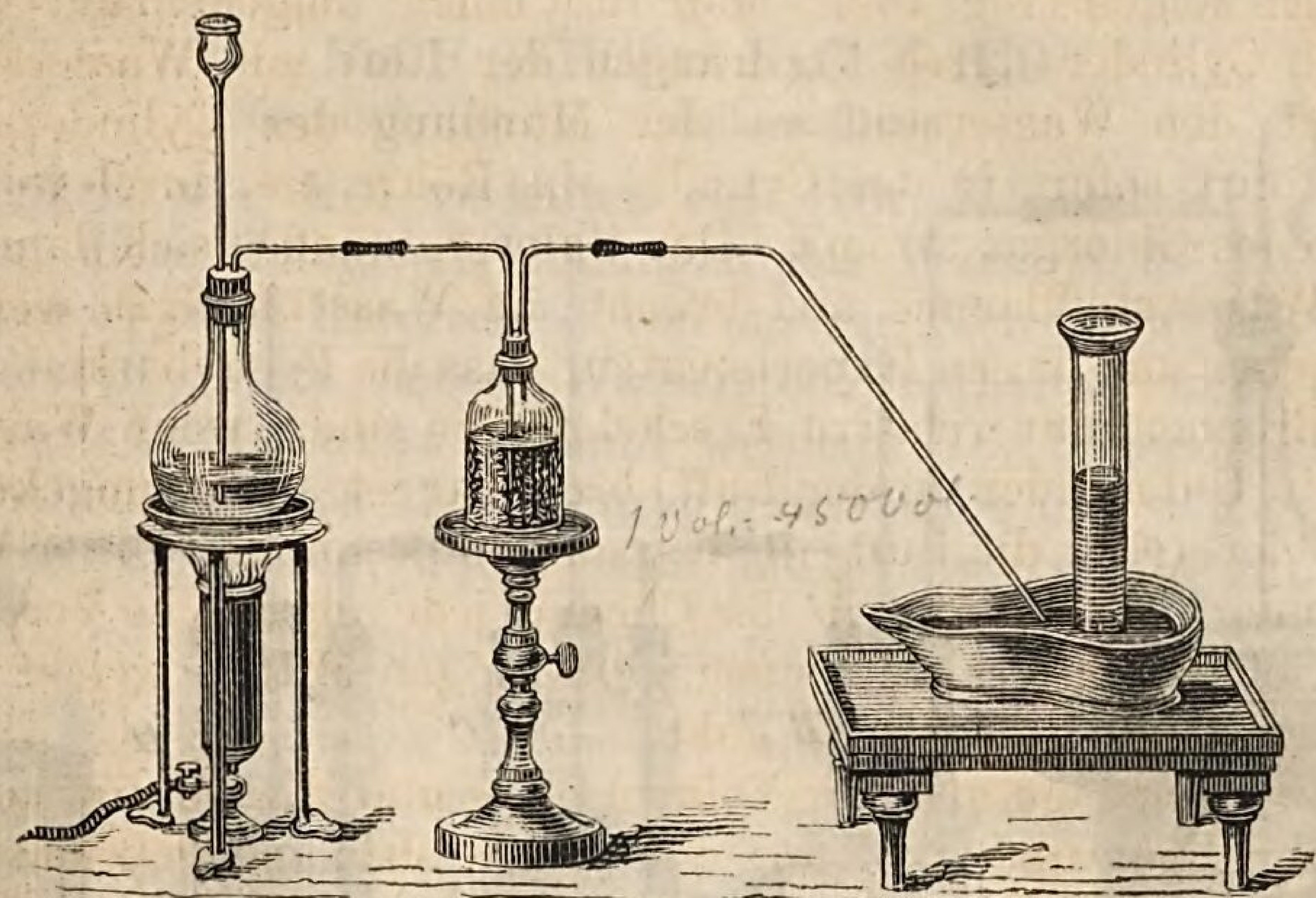


Fig. 15.

Der Chlorwasserstoff hat einen sauren Geschmack und färbt blaues Lackmuspapier roth, — er ist also eine Säure und wird daher auch Chlorwasserstoffsäure genannt. Er löst sich sehr leicht in Wasser und kann daher nicht über Wasser aufgefangen werden. Ein Volum Wasser löst bei 0^0 C. 480 Volume, bei mittlerer Temperatur etwa 450 Volume des Gases. Sehr anschaulich stellt sich die grosse Löslichkeit dar, wenn man einen hohen Cylinder mit dem Gase füllt und mit dem offenen Ende in Wasser taucht; das Wasser stürzt alsdann in den Cylinder, indem es das HCl-Gas rasch absorbirt, wie in einen leeren Raum und füllt den Cylinder an. Die wässerige Lösung des Chlorwasserstoffs heisst im gewöhnlichen Leben Salzsäure (*Acidum hydrochloratum*). Zu ihrer Darstellung leitet man Chlorwasserstoffgas durch mehrere mit einander verbundene Woulff'sche Flaschen (Fig. 16), welche Wasser enthalten. Die kleine nur wenig Wasser enthaltende Flasche B dient zum Waschen des Gases von etwa mitgerissener Schwefelsäure. Derselbe Apparat kann zur Darstellung von Chlorwasser dienen, wie überhaupt zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Gasen.

Die bei 15° gesättigte Lösung enthält ungefähr 40% Chlor-

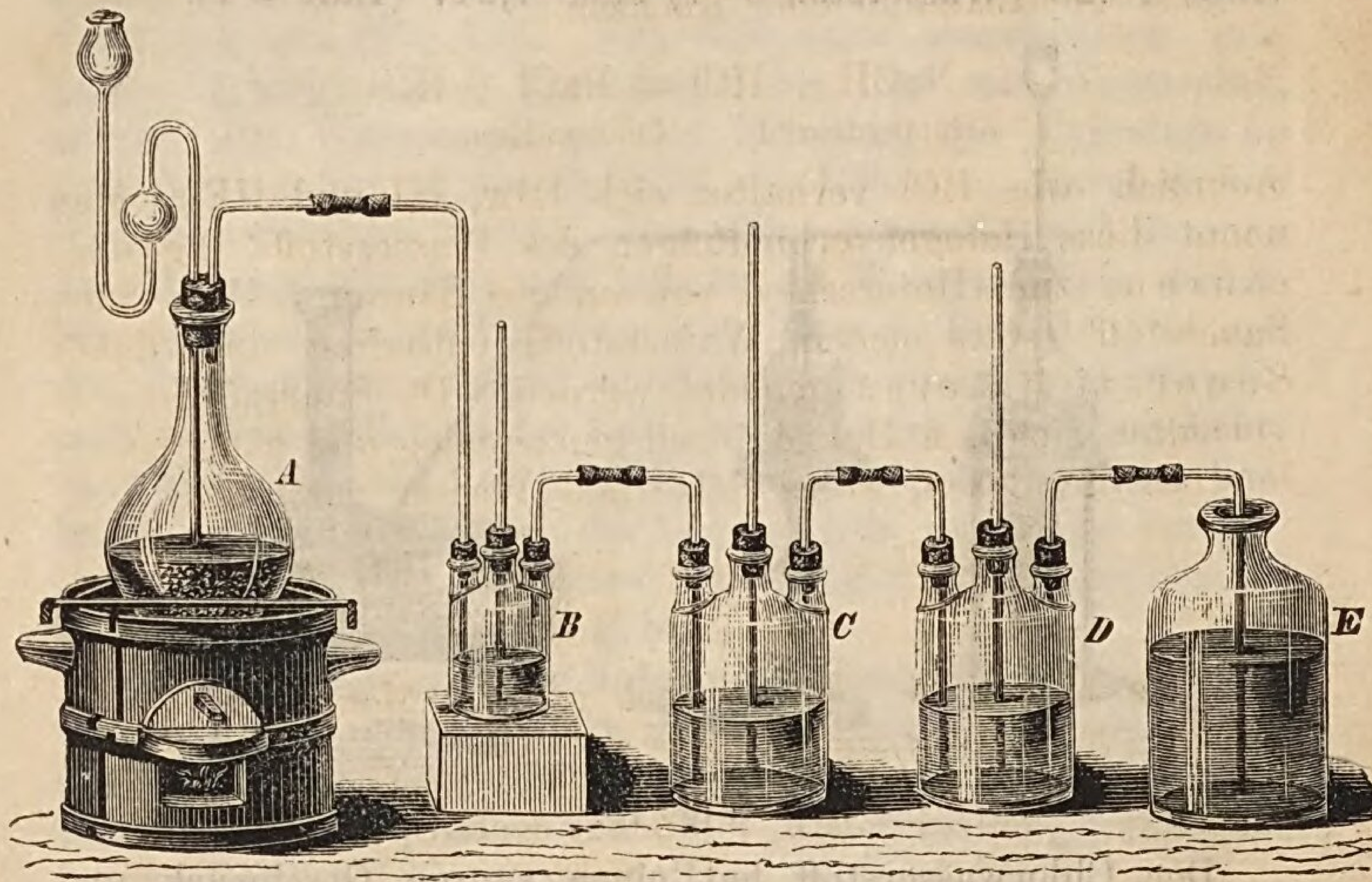


Fig. 16.

wasserstoff und hat das specifische Gewicht 1,2; sie raucht an der Luft. Erwärmt man die Lösung, so entweicht Chlorwasserstoffgas und die Temperatur der Flüssigkeit steigt auf 110°. Alsdann destillirt bei dieser Temperatur eine Lösung über, welche 20% HCl enthält; die Zusammensetzung des Destillates ändert sich etwas mit dem Druck.

Die Salzsäure hat eine sehr ausgedehnte technische Verwendung und wird in grossen Mengen als Nebenprodukt bei der Sodafabrication gewonnen.

Chemische Eigenschaften. Säuren — Basen — Salze.

Der Chlorwasserstoff, wie auch seine Lösung, hat alle Eigenschaften der Säuren und kann als Prototyp derselben dienen; er schmeckt stark sauer, röthet blauen Lackmusfarbstoff und sättigt die Basen (Metalloxyde und Metallhydroxyde), d. h. solche Körper, welche rothen Lackmus blau färben. Fügt man zu der Lösung einer Base, z. B. zu Natriumhydroxyd (Aetznatron), Salzsäure bis zur neutralen Reaction,

so erhält man (neben Wasser) einen neutralen festen Körper — das Chlornatrium oder Kochsalz:

$$\underset{\text{Natriumhydroxyd}}{NaOH} + HCl = \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} + H_2O$$

Aehnlich wie HCl verhalten sich HBr, HJ und HFl. Man nennt diese Halogenverbindungen des Wasserstoffs Haloïdsäuren, zum Unterschied von andern Säuren, welche auch Sauerstoff (stets neben Wasserstoff) enthalten und daher Sauerstoffsäuren genannt werden. Die Sauerstoffsäuren verhalten sich den Haloïdsäuren ganz analog und sättigen wie letztere die Basen, wobei Salze und Wasser entstehen:

$$\underset{\text{Kalium-hydroxyd}}{KOH} + \underset{\text{Salpeter-säure}}{NO_3H} = \underset{\text{Kalium-nitrat}}{NO_3K} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Aehnlich wirken die Säuren auch auf die Metalloxyde unter Bildung von Salzen und Wasser:

$$\underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} + 2HCl = \underset{\text{Zinkchlorid}}{ZnCl_2} + H_2O \text{ und}$$

$$ZnO + 2NO_3H = \underset{\text{Zinknitrat}}{(NO_3)_2Zn} + H_2O.$$

Bei der Einwirkung der Säuren auf Metalle wird meist direct der Wasserstoff der Säuren ersetzt; es bilden sich Salze und freier Wasserstoff. So entstehen bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Natrium Chlornatrium (Kochsalz) und Wasserstoff:

$$HCl + Na = NaCl + H.$$

Aus den angeführten Beispielen ist ersichtlich, dass die Säuren solche Wasserstoffverbindungen sind, welche durch Ersetzung ihres Wasserstoffs durch Metalle (bei der Einwirkung der Metalloxyde, der Hydroxyde und der freien Metalle) Salze bilden. Die Metalloxyde und Metallhydroxyde, welche durch Sättigung der Säuren Salze zu geben vermögen (ähnlich wie das Aetznatron), heissen Basen. Unter Salzen endlich versteht man solche Körper, welche dem Kochsalz ähnlich sind und durch Zusammenwirkung der Basen und Säuren entstehen. Unter den Salzen unterscheidet man, wie bei den Säuren, Haloïdsalze und Sauerstoffsalze; erstere ent-

halten keinen Sauerstoff und entstehen ebenfalls durch directe Verbindung der Halogene mit den Metallen.

Der Chlorwasserstoff ist eine sehr beständige Verbindung; erst bei 1500° C. erleidet es eine theilweise Zersetzung. Die Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs lässt sich analytisch leicht durch folgende Versuche nachweisen. Leitet man über ein Stück Natrium, welches in einer Glasröhre erhitzt wird, ClH-gas, so entweicht aus der Röhre Wasserstoff ($Na + HCl = NaCl + H$). Erhitzt man dagegen Manganhyperoxyd mit Chlorwasserstoffsäure, so entwickelt sich Chlor ($MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$). Lässt man auf wässerige Salzsäure den galvanischen Strom einwirken, so wird der Chlorwasserstoff derart zersetzt, dass das Chlor sich am electropositiven, der Wasserstoff am electronegativen Pol ausscheidet.

2. Bromwasserstoff.

$HBr = 81$ Gasdichte $= 40,5$.

Der Bromwasserstoff ist ganz dem Chlorwasserstoff ähnlich Die directe Vereinigung von Brom mit Wasserstoff geht, in Folge ihrer geringeren Affinität zu einander, erst bei der Rothglühhitze vor sich, oder auch bei Gegenwart von Platinschwamm (s. S. 21). Analog dem Chlorwasserstoff kann der Bromwasserstoff durch Einwirkung einiger Säuren, wie z. B. Phosphorsäure, auf Brommetalle erhalten werden; Schwefelsäure ist nicht anwendbar, da der gebildete HBr durch Schwefelsäure theilweise wieder zersetzt wird. Gewöhnlich wird er aber durch Einwirkung von Phosphortribromid auf Wasser dargestellt:

$$\underset{\text{Phosphortribromid}}{PBr_3} + 3H_2O = \underset{\text{Phosphorige Säure.}}{PO_3H_3} + 3HBr$$

Anstatt fertiges Phosphortribromid anzuwenden, kann man ebenfalls Bromdämpfe auf mit Wasser befeuchteten Phosphor einwirken lassen. Zur Ausführung dieser Operation nimmt man ein dreifach gebogenes Glasrohr (Fig. 17), in deren einen Schenkel man Phosphorstückchen bringt und mit Wasser befeuchtet. In das andere Kniestück giesst man etwas Brom und schliesst die Oeffnung mit einem Korke. Erwärmt man

nun gelinde das Brom, so verdampft es, seine Dämpfe kommen mit dem Phosphor in Berührung und bilden Phosphortribromid, welches sogleich durch das Wasser zersetzt wird; das entweichende HBr-Gas fängt man über Quecksilber auf.

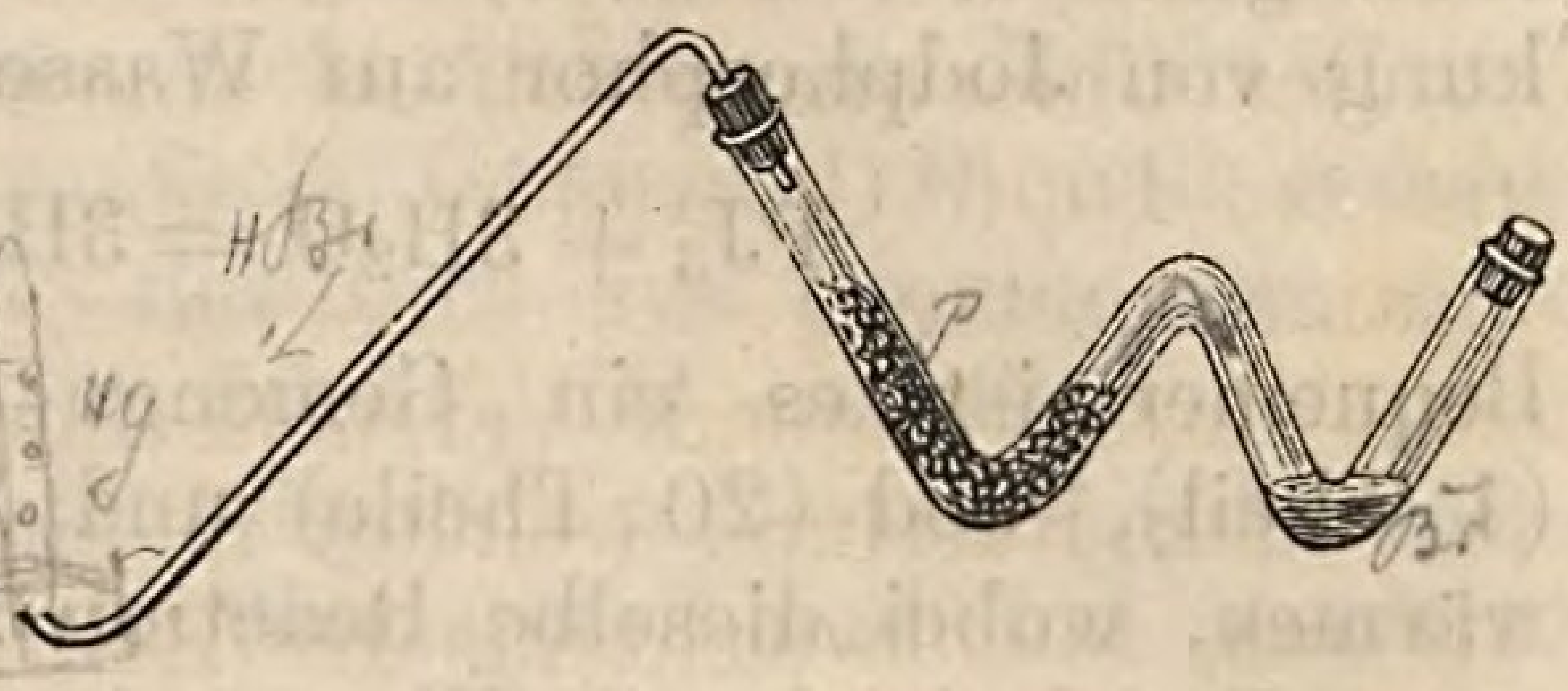


Fig. 17.

Die Einwirkung des Broms ist weniger heftig, wenn an Stelle des gelben Phosphors sogenannter amorpher Phosphor angewandt wird. Eine sehr bequeme Darstellungsmethode von gasförmigem HBr ist folgende: Man erwärmt ein Gemenge von 6 Theilen Natriumsulfit (SO_3Na_2), 3 Theilen Brom und 1 Theil Wasser — wobei sich sofort HBr entwickelt.

Um eine wässerige Lösung von HBr zu erhalten, übergiesst man amorphen Phosphor (1 Theil) mit Wasser (15 Theile) und fügt dann tropfenweise Brom (10 Theile) hinzu. Die Lösung wird zuletzt erwärmt, filtrirt und destillirt.

Der Bromwasserstoff ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas. Unter starkem Druck verdichtet es sich zu einer Flüssigkeit, die durch Kälte erstarrt. Seine Gasdichte beträgt 40,5 ($H = 1$) oder 2,71 (Luft $= 1$).

In Wasser ist der Bromwasserstoff sehr leicht löslich; die gesättigte Lösung hat das specifische Gewicht 1,78 und enthält 82% HBr. Bei 125° C. destillirt eine Lösung, welche 46,8% HBr enthält; ihr specifisches Gewicht ist 1,47 bei 14° C.

In chemischer Beziehung ist der Bromwasserstoff ganz dem Chlorwasserstoff analog; er ist aber weniger beständig und erleidet schon bei 800° C. eine partielle Zersetzung.

3. Jodwasserstoff.

$HJ = 128$ Gasdichte $= 64$.

Die Affinität des Jods zum Wasserstoff ist sehr gering. Ihre Vereinigung findet nur dann statt (und auch nur theilweise), wenn man beide Elemente in Dampfform über Platinschwamm leitet. Der Jodwasserstoff kann nicht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodmetalle erhalten werden,

da der gebildete HJ sich noch leichter zersetzt als der HBr. Man gewinnt ihn aber, ähnlich wie den HBr, durch Einwirkung von Jodphosphor auf Wasser:

$$PJ_3 + 3H_2O = 3HJ + PO_3H_3.$$

Bequemer ist es ein Gemenge von amorphem Phosphor (1 Theil), Jod (20 Theile) und Wasser (15 Theile) zu erwärmen, wobei dieselbe Reaction stattfindet. Da der Jodwasserstoff sich leicht in Wasser löst, durch Quecksilber aber zersetzt wird, so kann man ihn nur in der Art aufsammeln, dass man ihn in eine trockene Flasche leitet (Fig. 18); in Folge seiner fast fünfmal grössern Dichtigkeit verdrängt er die Luft.

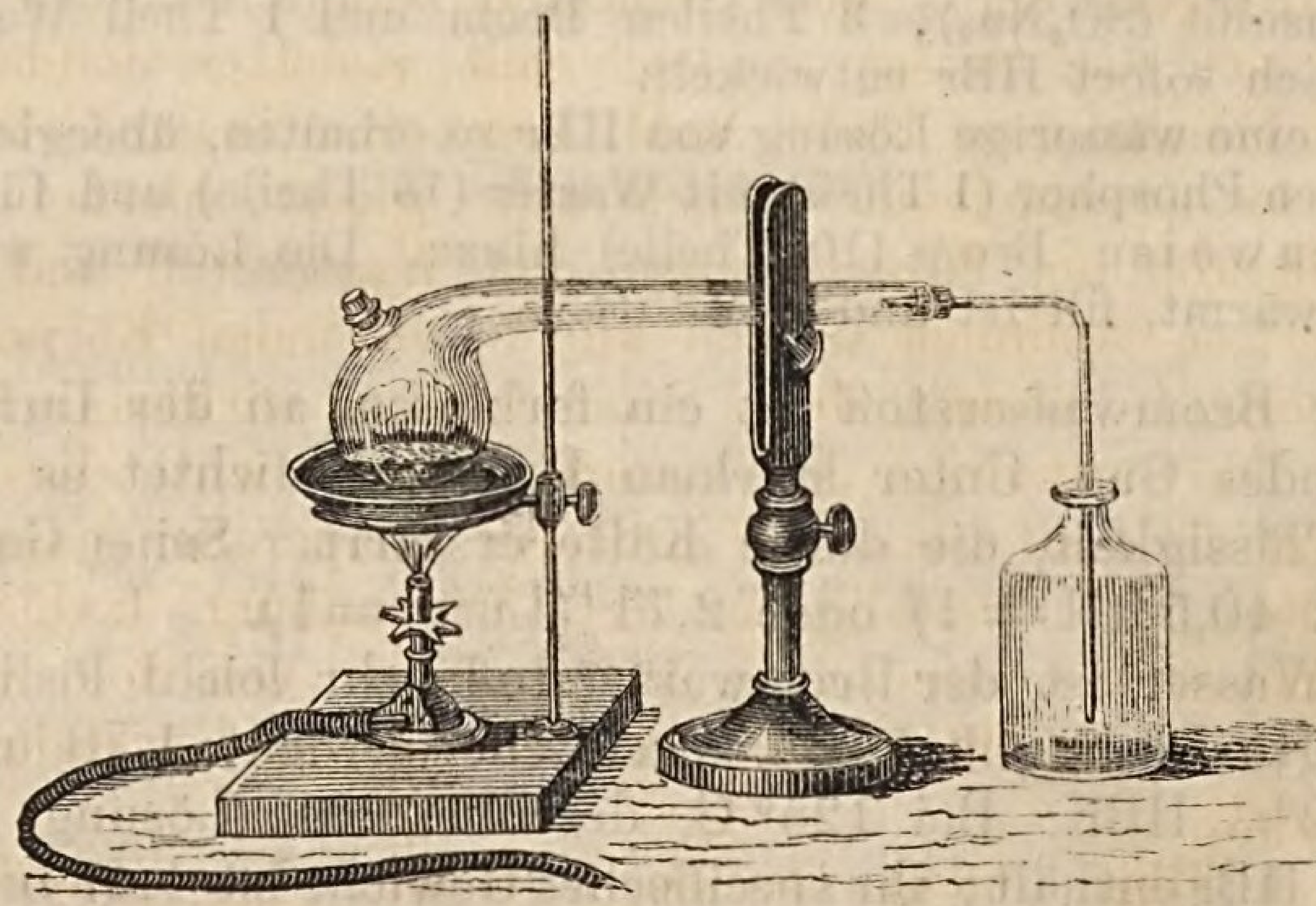


Fig. 18.

Um eine wässerige Lösung von HJ zu erhalten, nimmt man mehr Wasser, erwärmt die Lösung, filtrirt und destillirt dann.

Eine andere Methode wässerige HJ-Säure zu erhalten besteht darin, dass man Schwefelwasserstoff in Wasser leitet, welches Jod suspendirt enthält:

$$H_2S + J_2 = 2HJ + S.$$

Man filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab und destillirt die Lösung.

Der Jodwasserstoff ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas; seine Gasdichte beträgt 64 (H = 1) oder 4,43

(Luft = 1). Unter dem Druck von 4 Atmosphären (bei 0°) verdichtet er sich zu einer Flüssigkeit, welche bei —44° erstarrt. In Wasser ist er sehr leicht löslich; die bei 0° C. gesättigte Lösung hat das specifische Gewicht 1,99 und raucht stark an der Luft. Bei 127° destillirt eine Lösung vom specifischen Gewicht 1,56, welche 57,7% HJ enthält.

Der Jodwasserstoff ist eine ziemlich unbeständige Verbindung, welche bei 180° sich in Wasserstoff und Jod zersetzt. Durch Sauerstoff wird er bei höherer Temperatur in Wasser und Jod zerlegt:

$$2HJ + O = H_2O + J_2.$$

Nähert man einem Gefässe, in welchem sich ein Gemenge von Jodwasserstoffgas und Sauerstoff befindet, eine Flamme, so füllt sich das Gefäss sogleich mit violetten Joddämpfen. Dieselbe Erscheinung findet statt, wenn man in das Gefäss mit HJ-Gas etwas rauchende Salpetersäure giesst; hierbei oxydirt der Sauerstoff der Salpetersäure den Wasserstoff und macht das Jod frei. Aehnlich wirken alle oxydirenden Körper; der Jodwasserstoff entzieht ihnen Sauerstoff und wirkt daher reducirend. Die wässerige Jodwasserstoffsäure wird durch den Sauerstoff der Luft schon bei mittlerer Temperatur (namentlich im Sonnenlicht) allmählig zersetzt. Die anfangs farblose Lösung färbt sich braun unter Ausscheidung von Jod, welches anfangs gelöst bleibt, später aber in schönen Krystallen sich ausscheidet.

Durch Silber und Quecksilber wird der Jodwasserstoff schon bei mittlerer Temperatur unter Wasserstoffausscheidung zersetzt:

$$HJ + Ag = AgJ + H.$$

Chlor und Brom scheiden aus ihm Jod aus.

Der Jodwasserstoff dient in den Laboratorien als starkes Reductionsmittel.

4. Fluorwasserstoff.

HFl = 20 Gasdichte = 10.

Der Fluorwasserstoff wird ähnlich dem Chlorwasserstoff durch Zersetzung von Fluormetallen mit Schwefelsäure ge-

*

wonnen. Fein gepulvertes Fluorcalcium (Flussspath) wird mit Schwefelsäure übergossen und leicht erwärmt:

$$\underset{\text{Fluorcalcium}}{CaFl_2} + SO_4H_2 = \underset{\text{Calciumsulfat}}{SO_4Ca} + 2HFl.$$

Die Operation wird, da der Fluorwasserstoff Glas und die meisten Metalle angreift, in einer Blei- oder Platinretorte ausgeführt (Fig. 19). Der entweichende Fluorwasserstoff conden-

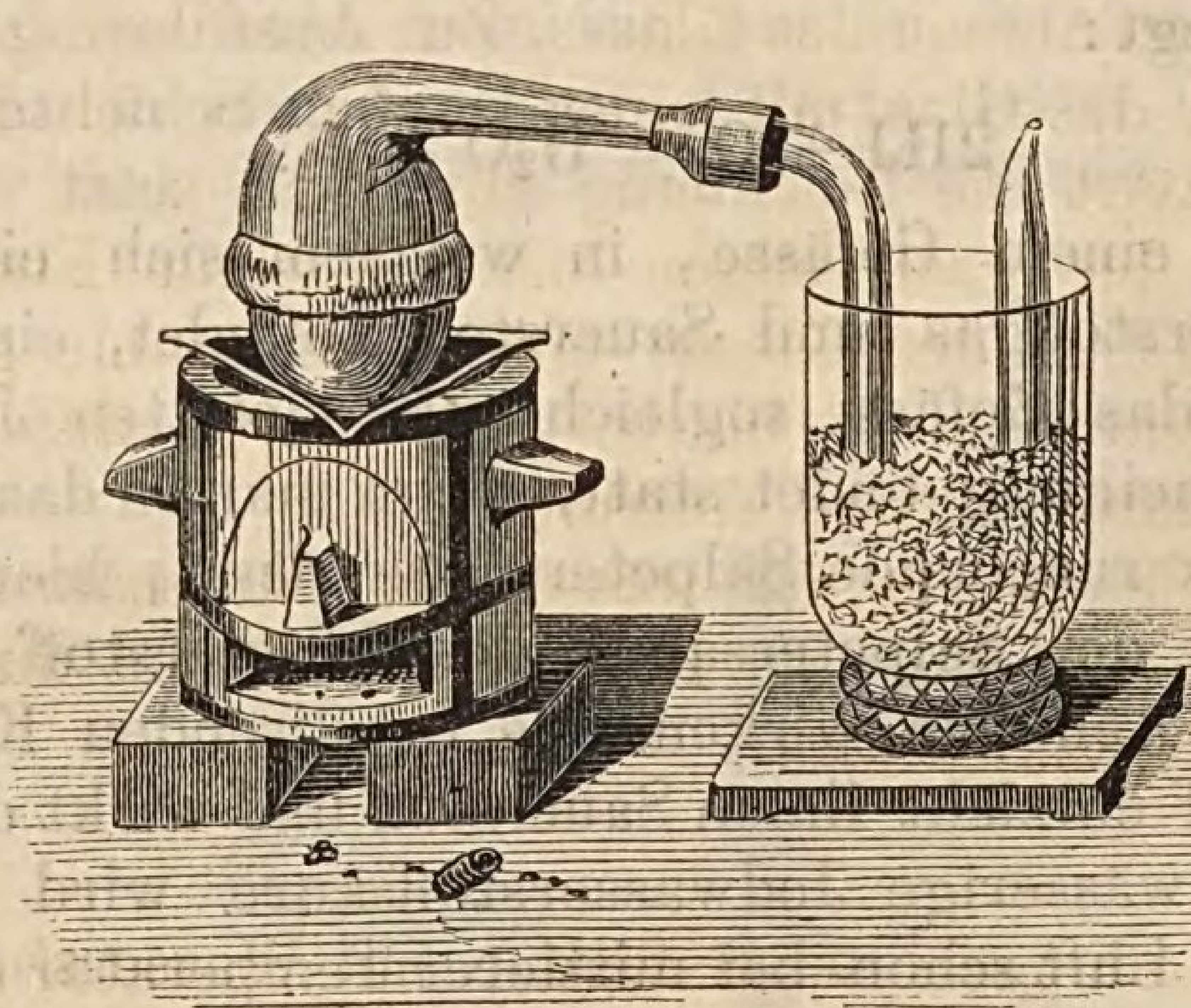


Fig. 19.

sirt sich in der gekühlten U-förmigen Vorlage, in welche man etwas Wasser giesst. Zur Darstellung völlig wasserfreien Fluorwasserstoffs erhitzt man Fluorwasserstoffkalium, das nach folgender Gleichung zersetzt wird:

$$KFl_2H = KFl + HFl.$$

Der wasserfreie Fluorwasserstoff ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, die stark an der Luft raucht und begierig Feuchtigkeit anzieht; sie siedet bei + 19° C. und hat das specifische Gewicht 0,98 bei 12°. Um das Gas wieder zu condensiren, muss es bis auf —20° abgekühlt werden.

Die concentrirte wässerige Lösung raucht stark an der Luft. Beim Erhitzen scheidet sie HFl aus; die Siedetemperatur steigt beständig, bis bei 120° C. constant eine Lösung überdestillirt, deren specifisches Gewicht = 1,15 und deren

HFl-Gehalt 35,3 Procente beträgt. Die Dämpfe wie auch die Lösung sind giftig, äusserst ätzend und erzeugen auf der Haut schmerzhafte Wunden.

Die Fluorwasserstoffsäure (auch Flusssäure genannt) löst alle Metalle zu Fluormetallen, mit Ausnahme von Blei, Gold und Platin. Sie zerlegt alle Oxyde, selbst die Anhydride der Borsäure und Kieselsäure, die es unter Bildung von Fluorbor und Fluorsilicium auflöst. Glas, eine Kieselsäureverbindung, wird ebenfalls angegriffen; es dient daher die Flusssäure zum Aetzen des Glases. Zur Ausführung der Aetzung bedeckt man das Glas mit einer dünnen Schichte Wachs oder Paraffin, gravirt die Zeichnung ein, und setzt es dann der Einwirkung der gasförmigen oder flüssigen Flusssäure aus. Die freien Stellen des Glases erscheinen dann geätzt; gasförmige Flussäure giebt hierbei eine matte, flüssige dagegen eine glatte durchsichtige Aetzung.

Zum Aufbewahren der wässerigen Flusssäure dienen Gefässe von Blei, Platin oder Kautschuk, welche durch dieselbe nicht angegriffen werden.

Die Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff sind demnach in ihrem ganzen Verhalten äussserst ähnlich. Bei mittlerer Temperatur bilden sie an der Luft rauchende, scharf riechende Gase, die durch Druck zu Flüssigkeiten condensirt werden können. Das Rauchen an feuchter Luft wird dadurch bedingt, dass die Gase durch die Wasserdämpfe condensirt werden. In Wasser leicht löslich, werden sie durch Erhitzen nur theilweise aus der Lösung ausgetrieben. Als Säuren neutralisiren sie die Basen und bilden mit ihnen die Haloïdsalze, welche ebenfalls durch directe Vereinigung der Halogene mit den Metallen entstehen.

Die Gasdichten der Halogenwasserstoffe zeigen eine ähnliche Gradation, wie die Gasdichten der Halogene (Seite 32):

	HFl	HCl	HBr	HJ
Gasdichten	10	18,2	40,5	64

Dieser Gradation entsprechen auch die Unterschiede im chemischen Verhalten. Der Fluorwasserstoff ist am beständigsten

und wirkt am energischsten; das Chlor vereinigt sich mit Wasserstoff im Sonnenlichte, das Brom erst bei Rothglühhitze, während Jod und Wasserstoff nicht reagiren. Umgekehrt wird der Jodwasserstoff schon bei gelindem Erwärmen in seine Bestandttheile zersetzt (bei 180^0); der viel beständigere Bromwasserstoff zersetzt sich erst bei 800^0, während der Chlorwasserstoff bis 1500^0 unverändert bleibt. Dem entsprechend wirkt Fluor sehr energisch, Chlor ziemlich leicht auf Wasser ein, indem Sauerstoff ausgeschieden wird:

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

Das Jod wirkt auf Wasser nicht ein. Es findet im Gegentheil die umgekehrte Reaction statt: Sauerstoff zersetzt Jodwasserstoff unter Bildung von Wasser und Jod:

$$2HJ + O = H_2O + J_2.$$

Das Brom steht in seinem Verhalten in der Mitte zwischen Chlor und Jod; in wässeriger Lösung zersetzt das Brom das Wasser in HBr und O, während eine concentrirte Lösung von Bromwasserstoff durch Sauerstoff umgekehrt theilweise in Wasser und freies Brom zerlegt wird.

Aus alle diesem ist ersichtlich, dass die Affinität des Fluors zum Wasserstoff am stärksten ist; ihm folgt das Chlor, dann das Brom und zuletzt, als am wenigsten energisches Element, das Jod (v. Seite 32).

Ein Maass für die chemische Affinität der Halogene zu Wasserstoff, wie überhaupt der chemischen Elemente und Körper zu einander, bietet sich in der Bestimmung der Wärmemengen dar, welche bei chemischen Vereinigungen entwickelt werden. Die Untersuchungen in dieser Richtung, welche das Gebiet der Thermochemie ausmachen, sind erst in letzter Zeit mit grösserer Ausführlichkeit in Angriff genommen und versprechen für die Zukunft wichtige Aufschlüsse über das Wesen der chemischen Affinität.

Chlor entwickelt bei der Verbindung mit Wasserstoff die grösste, Jod die geringste Wärmemenge; dem entsprechend bedarf es zur Zersetzung des Chlorwasserstoffs der grösseren Wärme.

Verbindungen der Halogene unter einander.

Die Halogene vereinigen sich unter einander zu chemischen Verbindungen, welche jedoch, wie die meisten Verbindungen chemisch ähnlicher Elemente, wenig beständig sind.

Durch Ueberleiten von Chlor über trockenes Jod erhält man, bei überschüssigem Jod, Einfach-Chlorjod, bei überschüssigem Chlor dagegen Dreifach-Chlorjod.

Das **Einfach-Chlorjod** JCl bildet eine rothe krystallinische Masse, welche bei 30° schmilzt und etwas über 100° destillirt. Von Wasser wird es leicht zersetzt.

Das **Dreifach-Chlorjod** JCl_3 bildet sich ebenfalls beim Vermischen von Jodsäure mit starker Chlorwasserstoffsäure. Es krystallisirt in langen gelben Nadeln, die bei 25° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. In wenig Wasser löst es sich fast unverändert; durch grössere Mengen wird es theilweise zersetzt.

Das **Fünffach-Bromjod** JBr_5 ist eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche mit wenig Wasser in der Kälte ein krystallinisches Hydrat bildet.

Die Gewichtsverhältnisse bei der Vereinigung der Elemente. Das Gesetz der constanten Proportionen. Die atomistische Hypothese.

Wenn man in den von uns betrachteten Halogenwasserstoffen wie auch in allen andern chemischen Verbindungen, die Quantität der Elemente bestimmt (nach Methoden, die in der analytischen Chemie dargelegt werden), so findet man, dass die Elemente stets in denselben Gewichtsverhältnissen mit einander verbunden sind. *In jeder chemischen Verbindung sind die Gewichtsverhältnisse der in ihr enthaltenen Bestandtheile unabänderlich dieselben.* So weist die Analyse für die Halogenwasserstoffe folgende procentische Zusammensetzung nach:

H	5,3	H	2,7	H	1,2	H	0,8
Fl	94,7	Cl	97,3	Br	98,8	J	99,2
HFl	100,0	HCl	100,0	HBr	100,0	HJ	100,0.

Da die Erfahrung gezeigt hat, dass der Wasserstoff von allen Elementen in geringster Menge in Verbindungen eintritt, so nimmt man seine Menge als Verhältnisseinheit an, und berechnet diejenigen Gewichtsmengen der Elemente, welche sich mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbinden. Auf diese Weise findet man für die Halogene folgende Verhältnisszahlen:

H	1	H	1	H	1	H	1
Fl	19	Cl	35,5	Br	80	J	127
HFl	20	HCl	36,5	HBr	81	HJ	128

Durch Versuche ist ferner die bemerkenswerthe Thatsache festgestellt worden, dass dieselben Gewichtsverhältnisse der Halogene sich auch bei der Verbindung derselben mit andern Elementen erhalten. So verbinden sich 19 Th. Fluor mit folgenden Gewichtsmengen der Metalle:

23 Th. Na 39 Th. K 32 Th. Zn 31,7 Th. Cu 100 Th. Hg

und 35,5 Th. Chlor, 80 Th. Brom und 127 Th. Jod verbinden sich genau mit denselben Gewichtsmengen dieser Metalle.

Nehmen wir ein anderes Beispiel. Bringt man in die Lösung eines Quecksilberoxydsalzes Kupfer, so löst sich das Kupfer auf, während sich Quecksilber ausscheidet; und zwar verdrängen 31,7 Theile Kupfer 100 Theile Quecksilber. Bringt man in die Lösung des so erhaltenen Kupfersalzes Zink, so löst sich wiederum das Zink auf unter Ausscheidung von Kupfer; und zwar scheiden 32 Th. Zink 31,7 Th. Kupfer aus. Das Zink verdrängt ferner aus den Säuren Wasserstoff; aus allen wird durch 32 Theile Zink 1 Theil Wasserstoff ausgeschieden. In allen diesen Reactionen sehen wir dieselben Gewichtsmengen der Elemente auftreten.

Dies sind die merkwürdigen Thatsachen, welche durch den Versuch festgestellt worden sind. Gleichartige Thatsachen formulirt man in einer *Regel*; wenn eine Regel eine grosse Menge von Thatsachen umfasst, für alle gleichartigen gültig und durch Zahlen ausdrückbar ist, so nennt man sie ein *Gesetz*. Die oben dargelegten Thatsachen finden ihren Ausdruck in dem zuerst von Dalton aufgestellten empirischen *Gesetz der constanten Proportionen*, welches folgendermassen lautet: „Die Elemente vereinigen sich unter-

einander in bestimmten Gewichtsverhältnissen, und zwar erhalten sich die Gewichtsverhältnisse zweier Elemente auch in ihren Verbindungen mit andern Elementen."

Den Thatsachen liegen Ursachen zu Grunde. Die Ursache wird zuerst in Form einer Annahme oder Hypothese ausgedrückt. Wenn eine Hypothese eine grosse Menge von Thatsachen umfasst, wenn sie vielfach auch durch anderartige Erscheinungen bestätigt ist und einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt hat, so heisst sie Theorie.

Das Gesetz der constanten Proportionen findet seine einfachste Erklärung in der Hypothese von der Existenz der Atome. Griechische Philosophen schon muthmassten, dass die Substanz aus untheilbaren kleinsten Theilchen — Atomen (von ἀ, privativum, und τομιος, theilbar) bestehe. Diese aprioristische Annahme wurde in der Folge vielfach entwickelt, aber erst Dalton (1804) gab ihr eine factische Begründung, indem er sie zur Erklärung des Gesetzes der constanten Proportionen anwandte. Nach der atomistischen Anschauung besteht die Materie aus äusserst kleinen (aber nicht unendlich kleinen) Theilchen, Atomen, die weder mechanisch noch chemisch weiter theilbar sind. Die Atome der verschiedenen Elemente besitzen verschiedene Gewichte, alle Atome aber eines Elementes haben dasselbe absolute Gewicht und sind einander gleich. Durch Aneinanderlagerung der elementaren Atome entstehen die kleinsten Theilchen der zusammengesetzten Körper. Auf Grund dieser Vorstellung erklärt sich das Gesetz der constanten Proportionen sehr einfach; es wird begreiflich, dass die Mengen der Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers constant sein müssen und dass die relativen Gewichtsmengen der Elemente, da sie die relativen Gewichte der Atome ausdrücken, in allen ihren Verbindungen dieselben sein müssen.

Bisher sind durch chemische Untersuchungen nur die relativen Atomgewichte der Elemente festgestellt worden, wobei die Wasserstoffatome, da sie das geringste Gewicht besitzen, als Einheit angenommen werden. Die Kenntniss der absoluten Atomgewichte ist für chemiche Betrachtungen bis jetzt unwesentlich. Verschiedene physikalische Erscheinungen gestatten indessen schon jetzt mit bedeutend angenäherter Genauigkeit die absolute Atomgrösse festzustellen. Sehr verschiedenartige Betrachtungen führen zu

dem gleichen Schlusse, dass der zehnmillionste Theil eines Millimeters das Mass abgiebt zum Messen der Grösse und folglich auch des absoluten Gewichtes der Atome.

Wenn man die Annahme macht, dass in den oben betrachteten Halogenwasserstoff-Verbindungen ein Atom Wasserstoff mit je einem Halogenatome verbunden ist, so folgt daraus der Schluss, dass die gefundenen Verhältnisszahlen die relativen Atomgewichte der Halogene ausdrücken. Diese Annahme erscheint jedoch fraglich, in Anbetracht der mehr complicirten Verhältnisse, die bei der Vereinigung der Elemente stattfinden. Die Beobachtung zeigt nämlich, dass sehr häufig zwei Elemente sich nicht nur in einem Verhältnisse, sondern auch in mehreren mit einander verbinden. So z. B. vereinigen sich 35,5 Theile Chlor nicht nur mit 31,7 Theilen Kupfer und 100 Theilen Quecksilber, sondern auch mit 63,4 Theilen Kupfer und 200 Theilen Quecksilber. Ein Gewichtstheil Wasserstoff verbindet sich mit 8 und mit 16 Theilen Sauerstoff, ferner mit 16 und mit 32 Theilen Schwefel. Der Sauerstoff bildet mit dem Stickstoff fünf verschiedene Verbindungen nach folgenden Gewichtsverhältnissen:

	Stickstoff	Sauerstoff
Stickstoffoxydul	14 Th.	8 Th. $= 1 \times 8$
Stickstoffoxyd	14 „	16 „ $= 2 \times 8$
Salpetrigsäure-Anhydrid	14 „	24 „ $= 3 \times 8$
Stickstoffdioxyd	14 „	32 „ $= 4 \times 8$
Salpetersäure-Anhydrid	14 „	40 „ $= 5 \times 8$

Aehnliche Verhältnisse beobachtet man bei der Verbindung vieler anderer Elemente. Demnach verbinden sich die Elemente unter einander nach mehreren Gewichtsverhältnissen. Wie aber aus den angeführten Beispielen ersichtlich, stehen die verschiedenen Mengen eines der Elemente (berechnet auf dieselbe Menge des anderen Elementes) in einem einfachen Verhältnisse zu einander; sie sind meist Multipla der kleinsten Menge. Diese Thatsachen finden ihren Ausdruck in dem Gesetz der multiplen Proportionen, welches eine wesentliche Erweiterung des Gesetzes der constanten Proportionen bildet; dasselbe wurde ebenfalls von Dalton (1807) aufgestellt. Auf Grund der atomistischen Anschauung erklären

sich diese Thatsachen daraus, dass die Elemente sich mit einander nicht nur zu je einem Atome, sondern auch in verschiedenen Mengen derselben vereinigen können. Dadurch wird aber die Aufgabe, die relativen Atomgewichte der Elemente zu bestimmen, bedeutend complicirt, da dieselben in directer Abhängigkeit stehen von der in einer Verbindung anzunehmenden Anzahl der Atome. Wenn z. B. im Stickstoffoxyd 1 Atom Stickstoff mit 1 Atom Sauerstoff verbunden ist, so wäre das Atomgewicht des Stickstoffs 14 und das des Sauerstoffs 16. Es ist aber ebenso gut möglich, dass das Stickstoffoxyd aus 2 Atomen Stickstoff und 1 Atom Sauerstoff, oder aber aus 1 Atom Stickstoff und 2 Atomen Sauerstoff besteht; im ersteren Falle wäre das Atomgewicht des Stickstoffs 7, im letzteren das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8. Die Ergebnisse der Analyse bieten nichts Positives zur Lösung dieser Zweifel. In dieser Lage befand sich die Frage nach der Grösse der Atomgewichte vor etwa 20 Jahren. Bei der Feststellung der richtigen Atomgrössen liess man sich durch verschiedenartige Betrachtungen leiten, hatte aber keine positive Grundlage. Die Frage kann nur auf Grund neuer factischer Anhaltspunkte gelöst werden; in erster Linie dienen dazu die specifischen Gewichte der chemischen Körper in Gas- oder Dampfform.

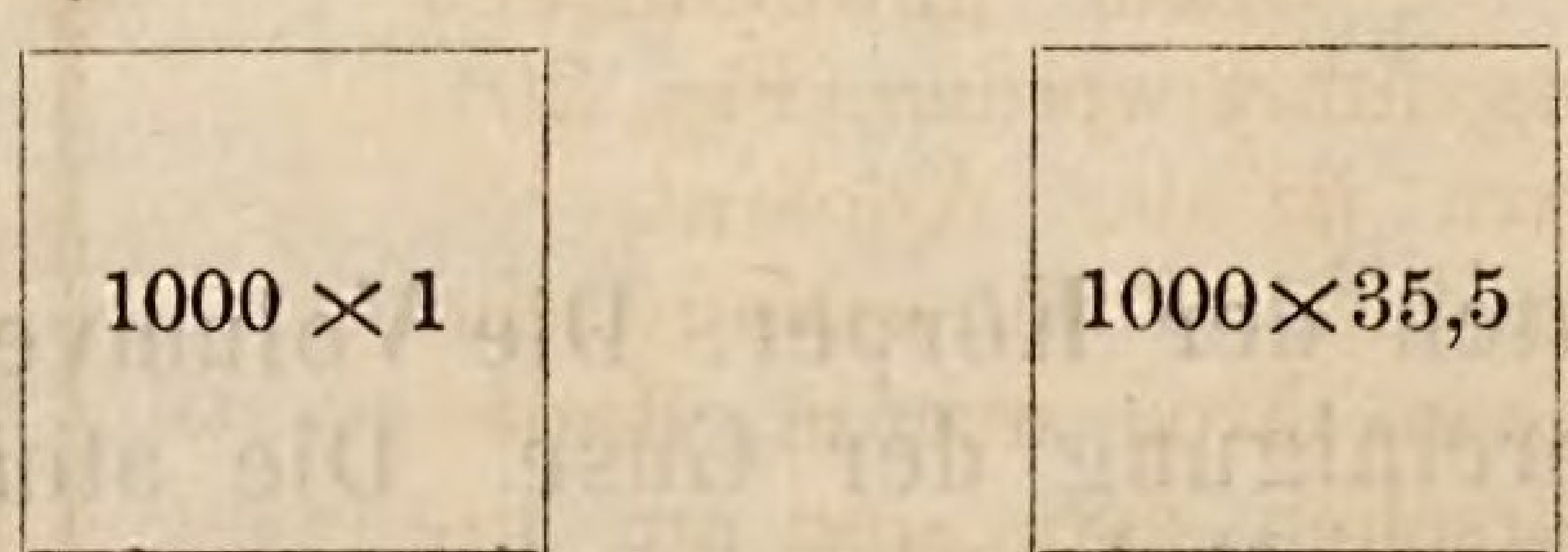
Die Gasdichten der Körper. Die Volumverhältnisse bei der Vereinigung der Gase. Die atomistische Moleculartheorie.

Die halogenen Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod vereinigen sich mit Wasserstoff nur in einem Verhältnisse. Es ist daher die Annahme, dass in den Halogenwasserstoffen 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom des Halogens verbunden ist, die einfachste und daher wahrscheinlichste. Alsdann werden ihre aus der Analyse abgeleiteten Verhältnissgewichte direct ihre relativen Atomgewichte ausdrücken. Vergleicht man nun diese Atomzahlen (auf Wasserstoff = 1 bezogen, Seite 46) mit den Zahlen, die ihre Gasdichten (ebenfalls auf Wasserstoff = 1

bezogen, Seite 32), ausdrücken so findet man das überraschende Ergebniss, dass beide Zahlenreihen identisch sind:

Elemente	Gasdichten Luft = 1	Gasdichten Wasserstoff = 1	Atomgewichte
Wasserstoff	0,0693	1	1
Fluor	1,31	19	19
Chlor	2,44	35,5	35,5
Brom	5,39	80	80
Jod	8,71	127	127

Aus dieser Gleichheit der Atom-(Verbindungs-)Gewichte mit den Gasdichten folgt der zwingende Schluss, dass *in gleichen Volumen dieser elementaren Gase die gleiche Anzahl von Atomen enthalten ist.* In der That, wenn in einem Volum Wasserstoff z. B. 1000 Atome Wasserstoff enthalten sind, die 1000 Gewichtseinheiten wiegen, und im gleichen Volum Chlor sich ebenfalls 1000 Atome Chlor befinden, die 1000 × 35,5 Gewichtseinheiten wiegen, — so ist es offenbar, dass die Relation zwischen den Atomgewichten und die Relation zwischen den Gasdichten (den Gewichten gleicher Gasvolume) dieselbe sein muss:



1 Volum Wasserstoff 1 Volum Chlor

Diese Beziehungen, die durch die Regel „*Die Atomgewichte sind den Gasdichten gleich*", ausgedrückt werden können, wurden zuerst von Ampère und Avogadro im Anfange dieses Jahrhunderts auf Grund physikalischer Eigenschaften der Gase abgeleitet.

Die physikalischen Eigenschaften der Gase: ihr gleiches Verhalten gegen durch den Druck (Gesetz von Boyle und Mariotte), ihre gleiche Ausdehnbarkeit durch die Wärme (Gesetz von

Gay-Lussac), ihre gleiche Wärmecapacität für gleiche Volume (Gesetz von Delaroche und Berard) — führen zu dem gleichen Schluss, dass die Gase aus kleinen Stofftheilchen bestehen, welche durch gleiche, im Verhältniss zu den Theilchen sehr grosse Entfernungen getrennt sind, und dass daher *in gleichen Volumen aller Gase* (bei gleicher Temperatur und gleichem Druck) *gleichviel Theilchen enthalten sind.* Die Mechanische Gastheorie, welche auf derselben Annahme beruht, erklärt das gleiche Verhalten der Gase aus der gleichen lebendigen Kraft der kleinsten Gastheilchen.

Aus der Gleichheit der Atomgewichte und der Gasdichten folgt, dass die Halogene sich mit Wasserstoff zu gleichen Volumen vereinigen müssen, was in der That durch den Versuch bestätigt wird. Umgekehrt beweist diese Thatsache, dass in den Halogenwasserstoffen (wie Seite 49 angenommen wurde) wirklich 1 Halogenatom mit 1 Wasserstoffatom verbunden ist.

Zur Bestimmung der Gasvolume, nach welchen sich die Halogene mit Wasserstoff verbinden, dienen folgende Versuche:

1) Man zersetzt die concentrirte wässerige Lösung von Chlorwasserstoffsäure durch Einwirkung des galvanischen Stroms, und fängt das an den verschiedenen Polen ausgeschiedene Chlor und Wasserstoffgas getrennt auf. Die Electrolyse kann in einem gewöhnlichen Voltameter ausgeführt werden (Fig. 20). Geeigneter dazu ist der Apparat von Hofmann (Fig. 21). Zwei cylindrische Glasröhren, die an ihren oberen Enden mit Hähnen versehen sind, sind am unteren Ende mit einander und mit einer Trichterröhre verbunden; letztere dient dazu, um den Apparat mit Flüssigkeit zu füllen, wie auch um durch weiteres Nachgiessen die angesammelten Gase aus den Schenkelröhren austreten zu lassen. Die Platinelectroden sind im untern Theile der beiden Röhren eingeschmolzen. Bei einer andern Einrichtung des Hofmannschen Apparates

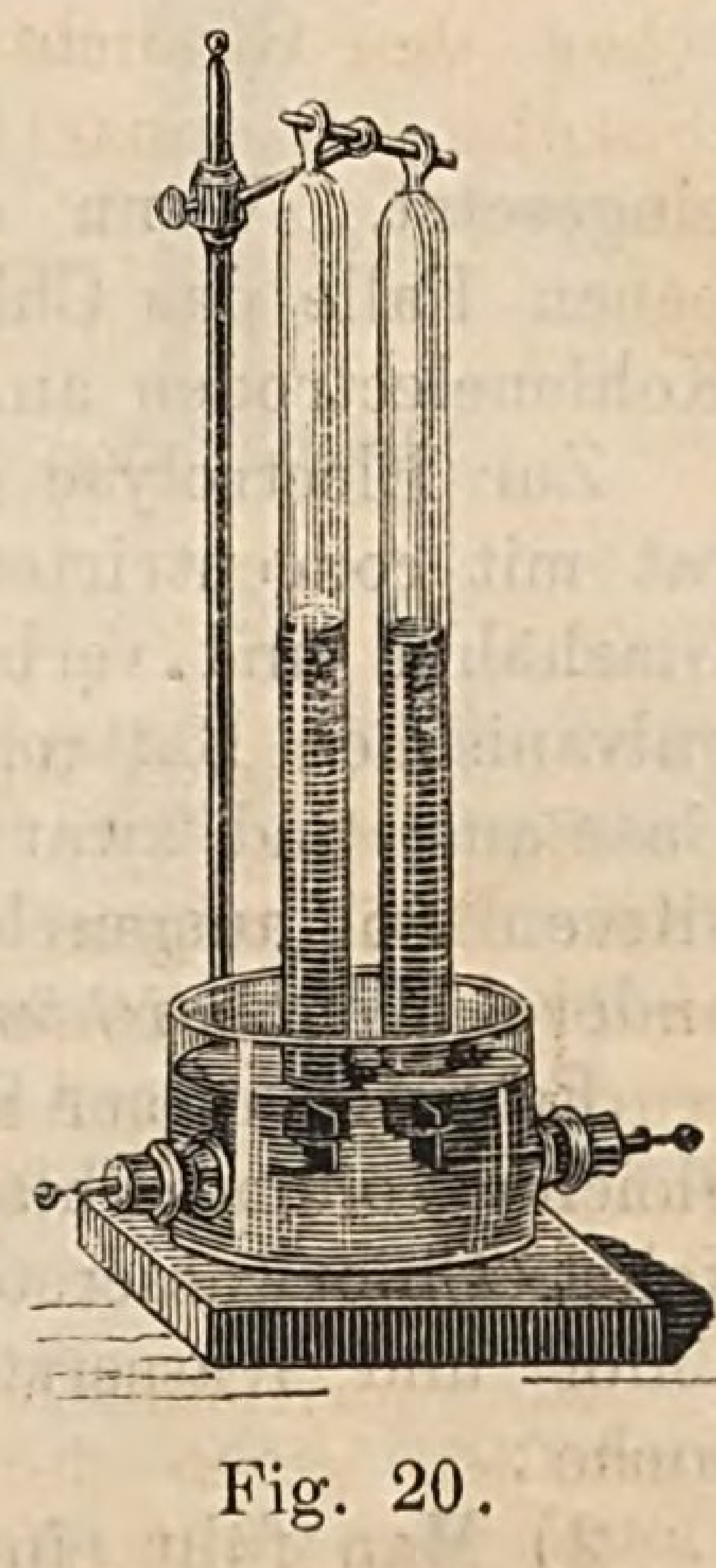


Fig. 20.

(Fig. 22) werden die Electroden vermittelst Kautschuckstöpsel

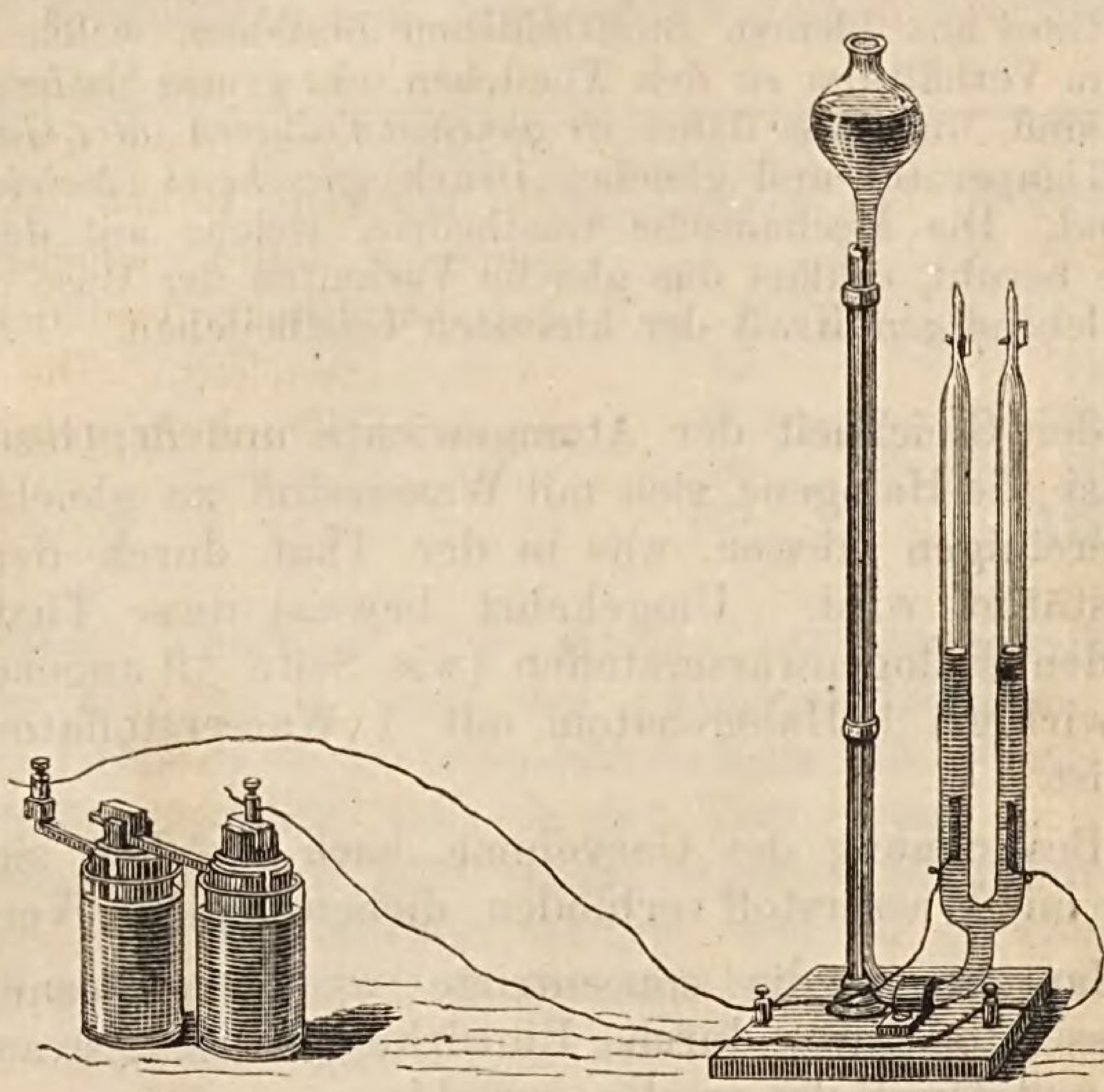


Fig. 21.

eingesetzt. Wenn die sich ausscheidenden Gase (im gegebenen Falle das Chlor) auf Platin einwirken, so wendet man Kohlenelectroden an.

Zur Electrolyse des Chlorwasserstoffs füllt man den Apparat mit concentrirter Salzsäure, schliesst alsdann die oberen Glashähne und verbindet die Electroden mit den Polen der galvanischen Batterie. Alsbald scheiden sich in beiden Röhren Gase aus, und zwar zu gleichen Volumen; das am positiven Pol ausgeschiedene Gas erweist sich als Chlor, das andere brennbare ist Wasserstoff.

Es zeigt dieser Versuch, dass der Chlorwasserstoff sich in gleiche Volume Chlor und Wasserstoff zerlegt. Dass umgekehrt Chlorwasserstoff durch Vereinigung gleicher Volume Chlor und Wasserstoff entsteht, erhellt aus folgendem Versuche:

2) Man füllt eine cylindrische, an beiden Enden mit Glas-

hähnen versehene Glasröhre (Fig. 23) mit gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff. Es geschieht dies am bequemsten in der Weise, dass man durch die trockene Röhre das Gasgemenge leitet, welches sich bei der Electrolyse der Salzsäure entwickelt. (Die Röhre muss im Dunkeln gefüllt und

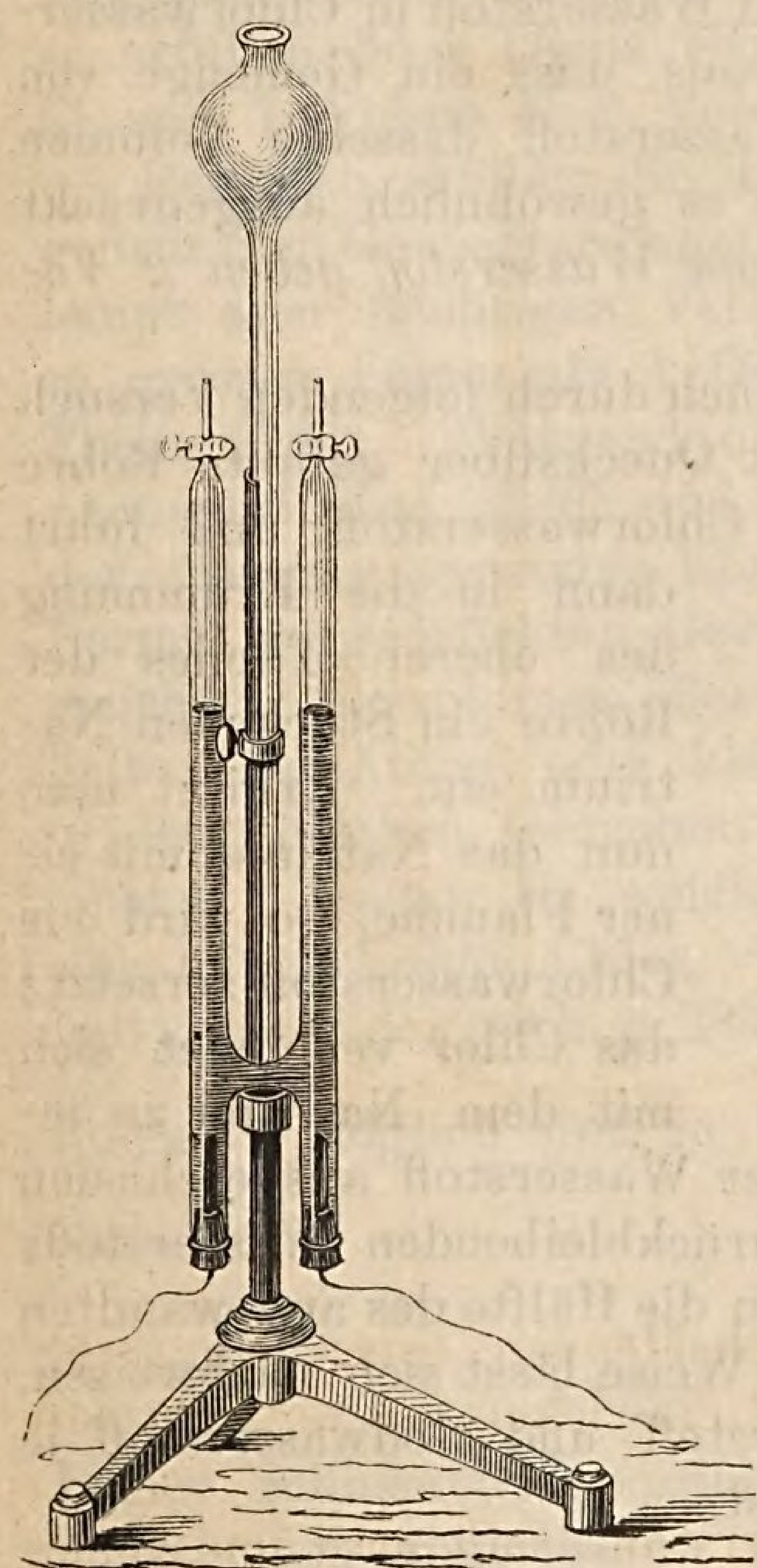


Fig. 22.

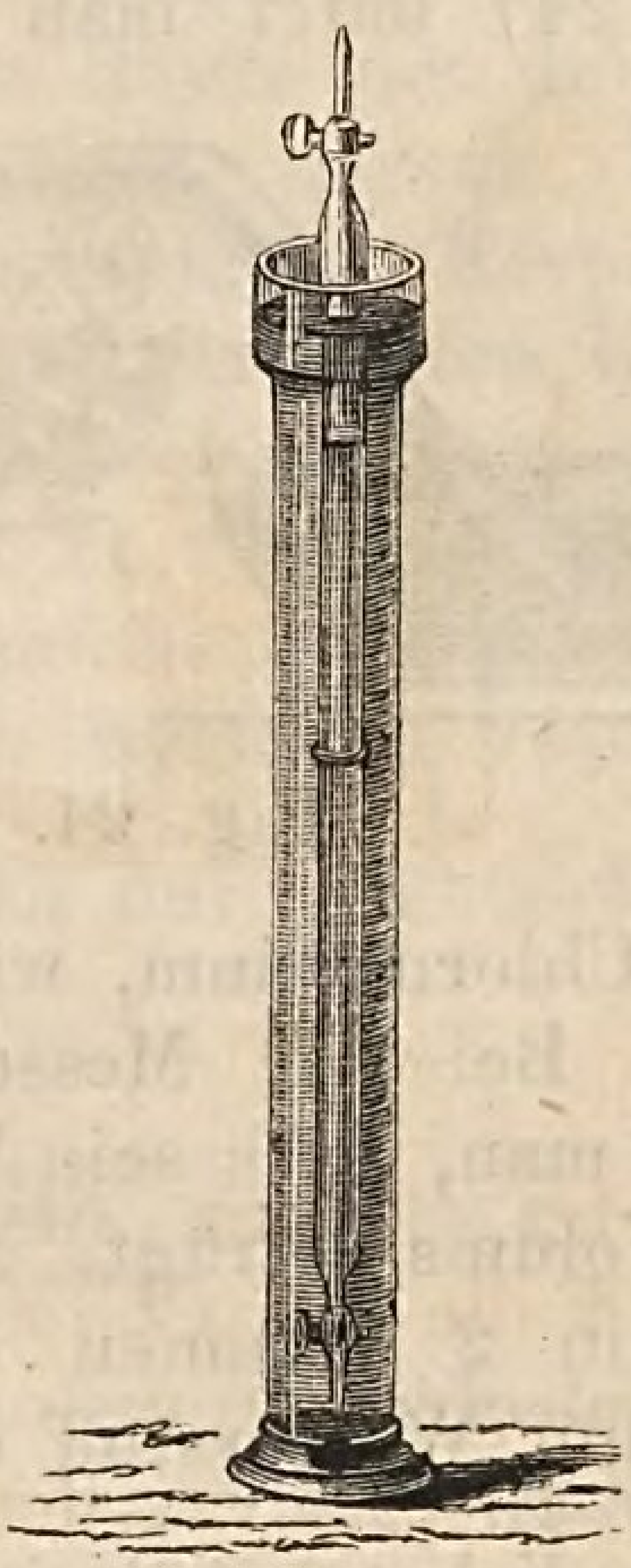


Fig. 23.

aufbewahrt werden, da sich im Tageslicht Chlor und Wasserstoff vereinigen). Nachdem die Röhre mit dem Gasgemenge gefüllt ist, richtet man auf dieselbe Sonnenlicht oder Magnesiumlicht, wodurch die chemische Vereinigung bewirkt wird. Taucht man nun das untere Ende der Röhre in Wasser und öffnet den untern Hahn, so füllt das Wasser schnell die Röhre an, indem es den gebildeten Chlorwasserstoff auflöst.

Derselbe Versuch kann zur Feststellung einer anderen wichtigen Thatsache dienen, welche das Verhältniss des Volumens des Chlorwasserstoffs zu den Volumen seiner Bestandtheile betrifft. Oeffnet man die mit gleichen Volumen Chlor

und Wasserstoff gefüllte Röhre nach der Explosion unter Quecksilber, so bemerkt man keine Volumveränderung, obgleich das Gemenge von Chlor und Wasserstoff in Chlorwasserstoff verwandelt ist. Es folgt daraus, dass ein Gemenge von gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff dasselbe Volumen Chlorwasserstoff liefert, oder, wie es gewöhnlich ausgedrückt wird, *1 Volum Chlor und 1 Volum Wasserstoff geben 2 Volume Chlorwasserstoff.*

3) Derselbe Schluss lässt sich auch durch folgenden Versuch bestätigen. In eine gebogene, mit Quecksilber gefüllte Röhre (Fig. 24) leitet man trockenen Chlorwasserstoff und führt dann in die Krümmung des oberen Theiles der Röhre ein Stückchen Natrium ein. Erhitzt man nun das Natrium mit einer Flamme, so wird der Chlorwasserstoff zersetzt; das Chlor verbindet sich mit dem Natrium zu festem Chlornatrium, während freier Wasserstoff ausgeschieden wird. Bei der Messung des zurückbleibenden Wasserstoffs findet man, dass sein Volum genau die Hälfte des angewandten HCl-Volums beträgt. Auf dieselbe Weise lässt sich nachweisen, dass in 2 Volumen Bromwasserstoff und Jodwasserstoff je 1 Volum Wasserstoff enthalten ist.

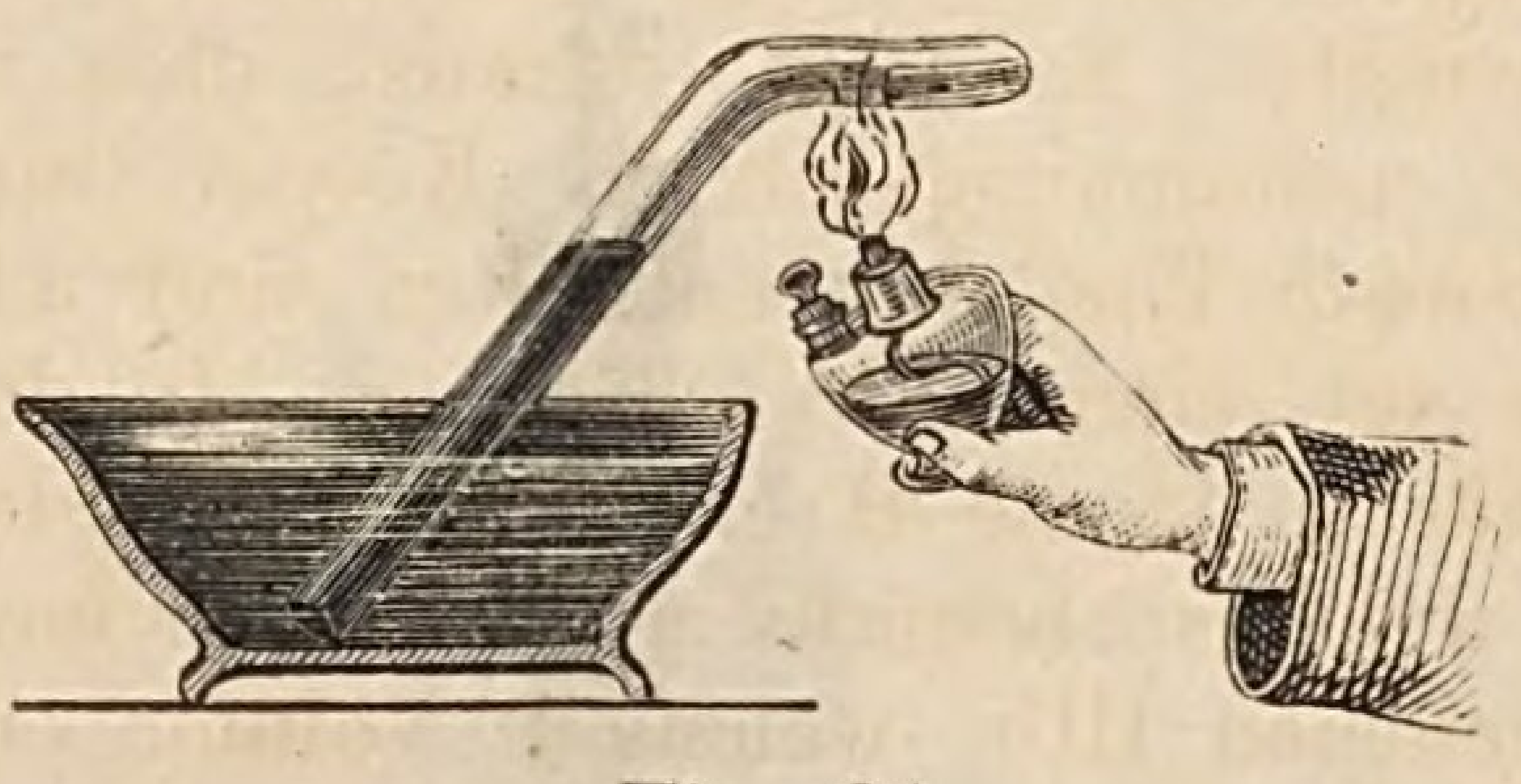


Fig. 24.

Die Volumverhältnisse bei der chemischen Verbindung der Gase sind zuerst von Humboldt und Gay-Lussac (1805—1808) untersucht worden. Letzterer leitete aus den Versuchen folgende zwei empirische Gesetze ab: 1) Die Gase vereinigen sich nach einfachen Volumverhältnissen; 2) Das Volum des resultirenden Körpers steht in einem einfachen multiplen Verhältnisse zu den Volumen der Bestandtheile.

Die aus obigen Versuchen gefolgerten Volumverhältnisse bei der Vereinigung der Halogene mit Wasserstoff lassen sich ebenfalls aus den bekannten Gasdichten ableiten. 1 Theil Wasserstoff verbindet sich mit 35,5 Theilen Chlor; da nun diese Gewichtsmengen dasselbe Volum erfüllen, so müssen sich Wasserstoff und Chlor nach gleichen Gas-Volumen vereinigen.

Die Gasdichte des Chlorwasserstoffs beträgt 18,25 (H = 1); 1 Theil Wasserstoff und 35,5 Theile Chlor geben 36,5 Theile Chlorwasserstoff. Da nun ein Volum HCl 18,25 wiegt (H=1), so erfüllen 36,5 Theile HCl 2 Volume: somit geben 1 Volum Cl und 1 Volum H 2 Volume HCl.

Demnach erfüllen die durch die chemischen Formeln ausgedrückten Gewichtsmengen der Halogenwasserstoffe (wie überhaupt aller flüchtigen Verbindungen) in Gasform ein doppelt so grosses Volum als 1 Gewichtstheil Wasserstoff oder 35,5 Theile Chlor. Während die Gasdichten der Elemente ihren Atomgewichten gleich sind (Seite 50), betragen die Gasdichten der zusammengesetzten Körper nur die Hälfte des durch ihre Formel ausgedrückten Gewichts. Es folgt daraus, dass in gleichen Gasvolumen der zusammengesetzten Körper nur halb soviel Atome oder kleinste Theilchen enthalten sind wie in dem gleichen Gasvolum der elementaren Körper. In der That: 1 Volum H, welches n Atome H enthält, verbindet sich mit 1 Volum Chlor, welches ebenfalls n Atome Cl enthält; es bilden sich n Theilchen HCl, welche 2 Volume erfüllen — folglich sind in 1 Volum HCl nur $\frac{n}{2}$ Theilchen HCl enthalten:

$$\underset{1\ \text{Volum}}{nH} + \underset{1\ \text{Volum}}{nCl} = \underset{2\ \text{Volume.}}{nHCl}$$

Dieser Schluss widerspricht dem aus den physikalischen Eigenschaften abgeleiteten allgemeinen Postulate (Seite 51), dass alle Gase, sowohl die einfachen als die zusammengesetzten, in gleichen Volumen die gleiche Menge kleinster Gastheilchen enthalten. Dieser Widerspruch, welcher lange Zeit die Einbürgerung der atomistischen Volumtheorie in die chemische Wissenschaft verhinderte, wird nun sehr einfach durch folgende Annahme gelöst, welche schon im Jahre 1811 von A v o g a d r o entwickelt wurde. Man muss zweierlei verschiedene Theilchen unterscheiden: die M o l e c ü l e (von molecula) und die A t o m e. In den Gasen sind die kleinsten discreten Theilchen nicht die Atome, sondern die Molecüle, welche aus mehreren Atomen bestehen. Dass die Molecüle der zusammengesetzten Körper aus Atomen bestehen, ist offenbar,

aber auch die elementaren Körper bilden im freien Zustande Molecüle, welche aus mehreren, gewöhnlich aus zwei Atomen bestehen. Die früher abgeleitete Regel (S. 50), dass in gleichen Volumen der elementaren Gase die gleiche Anzahl Atome enthalten ist, muss daher folgendermassen formulirt werden: *in gleichen Volumen aller Gase befindet sich die gleiche Anzahl Molecüle* — Gesetz von Avogadro.

Der Process der Vereinigung des Wasserstoffs mit Chlor (und den andern Halogenen) muss daher folgendermassen aufgefasst werden: 1 Molecül Wasserstoff, welches aus 2 Atomen H besteht, wirkt auf 1 Molecül Chlor, das ebenfalls aus 2 Atomen Cl besteht, wobei 2 Molecüle Chlorwasserstoff gebildet werden:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl.$$

Dann wird es begreiflich, dass der Chlorwasserstoff im gleichen Volum ebensoviel Molecüle enthält wie Wasserstoff und Chlor, wie aus folgender Darstellung ersichtlich:

nH_2	+	nCl_2	=	$nHCl$	$nHCl$
1 Volum		1 Volum		2 Volume.	

In ähnlicher Weise geben 2 Volume Wasserstoff (2n Molecüle enthaltend) mit 1 Volum Sauerstoff (n Molecüle enthaltend) 2 Volume Wasserdampf — mithin 2n Molecüle Wasser H_2O. In 2n Molecülen H_2O sind 2n Atome Sauerstoff enthalten; demnach in n Molecülen Sauerstoff 2n Atome Sauerstoff — oder *ein Sauerstoffmolecül besteht aus 2 Atomen:*

nH_2					
	+	nO_2	geben	nH_2O	nH_2O
nH_2		1 Volum		2 Volume.	
2 Volume					

In derselben Weise lässt sich herleiten, dass das Stickstoffmolecül aus 2 Atomen Stickstoff (N_2), das Phosphormolecül aus 4 Atomen Phosphor (P_4) besteht u. s. w.

Dass wirklich die Elemente in freiem Zustande aus mehreren Atomen bestehen, wird durch viele andere thatsächliche Verhältnisse bestätigt, wie z. B. durch die Existenz der allotropischen Modificationen der Elemente (vgl. Ozon), durch die chemischen Reactionen (vgl. Wasserstoffhyperoxyd), durch die besondere Wirkung der Elemente im Entstehungsmomente.

Wir sahen (Seite 27), dass der durch Chlor aus Wasser ausgeschiedene Sauerstoff viel energischer wirkt, als der freie Sauerstoff. Aehnlich wirken im *Entstehungsmomente* — *in statu nascendi* — auch andere Elemente, namentlich der Wasserstoff. Auf Grund der atomistisch-molecularen Anschauung erklärt sich dies sehr leicht. Die freien Elemente (ihre Molecüle) sind Verbindungen gleichartiger Atome, deren chemische Affinität mithin schon theilweise gesättigt ist. Im Augenblicke der Ausscheidung aber aus ihren Verbindungen, treten die freien Atome auf, die, bevor sie sich zu Molecülen verbinden, energischer wirken müssen.

Alles im vorhergehenden Entwickelte lässt sich in folgende Sätze zusammenfassen. Alle Körper bestehen aus elementaren Atomen. Die Atome vereinigen sich zu Molecülen der einfachen und zusammengesetzten Körper. Die Molecüle sind die kleinsten im freien Zustande existirenden, discreten Substanztheilchen. In gleichen Volumen aller gas- und dampfförmigen Körper ist dieselbe Anzahl von Molecülen enthalten. Die Gasdichten stehen daher in demselben Verhältnisse zu einander wie die Moleculargewichte. Die Gasdichten werden gewöhnlich auf Wasserstoff $= 1$ bezogen, die Moleculargewichte dagegen auf $H_2 = 2$; es betragen daher die Gasdichten (die specifischen Gewichte der Gase) aller Körper die Hälfte ihrer Moleculargewichte. Die Atomgewichte werden auf Wasserstoff $= 1$ bezogen, — daher sind die Gasdichten der Elemente, deren Molecüle aus zwei Atomen bestehen, gleich den Atomgewichten:

Atome.	Molecüle.	Gasdichten.
H = 1	H_2 = 2	1
Cl = 35,5	Cl_2 = 71	35,5
Br = 80	Br_2 = 160	80
J = 127	J_2 = 254	127
	HCl = 36,5	18,25
	HBr = 81	40,5
	HJ = 128	64

Nimmt man 1 Atom Wasserstoff als Einheit des Gewichtes und Volumens an, so werden 2 Gewichtstheile Wasserstoff oder ein Moleculargewicht (H_2) 2 Volume erfüllen. Man sagt daher, obgleich ungenau, dass die Molecüle 2 Volume erfüllen und nennt die Molecularformeln zweivolumige Formeln. Das Volum der Molecüle und Atome ist uns aber unbekannt; wir wissen nur, dass in gleichen Gasvolumen gleich viel Molecüle enthalten sind.

Die Gesammtheit dieser aus factischen Verhältnissen zwingend abgeleiteten Annahmen und Schlussfolgerungen bildet die der jetzigen Chemie zu Grunde liegende atomistische Molecularlehre. Da diese Lehre vollständig die bei der Zusammenwirkung der chemischen Körper auftretenden quantitativen Erscheinungen erklärt, da sie vielfach durch ganz anderartige Erscheinungen bestätigt wird, so gebührt ihr mit Recht der Name einer Theorie (Seite 47).

Gruppe des Sauerstoffs.

Zu dieser Gruppe gehören die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur, welche ihrem chemischen Verhalten nach vollständig analog sind. Sie verbinden sich mit 2 Atomen Wasserstoff.

1. Sauerstoff.

$O = 16 \qquad O_2 = 32.$

Der Sauerstoff (Oxygenium) ist das auf der Erde verbreitetste Element. Im freien Zustande findet er sich in der Luft;

in Verbindung mit Wasserstoff bildet er das Wasser. Er ist ein wesentlicher Bestandtheil der meisten mineralischen und organischen Körper.

Der Sauerstoff wurde zuerst fast gleichzeitig von Priestley in England (1774) und Scheele in Schweden (1775) als eigenthümlicher Stoff erkannt, aber erst Lavoisier in Frankreich (1774—1781) klärte die wichtige Rolle auf, welche dem Sauerstoff bei den Processen der Verbrennung, der Athmung und der Oxydation zukommt.

Darstellung. Man erhitzt rothes Quecksilberoxyd, eine Verbindung von Quecksilber mit Sauerstoff, in einer kleinen gläsernen Retorte; hierbei zersetzt sich das Oxyd in Quecksilber und gasförmigen Sauerstoff:

$$HgO = Hg + O.$$

Gewöhnlich wird der Sauerstoff im Laboratorium nach folgender Methode dargestellt. Man erhitzt Kaliumchlorat, eine

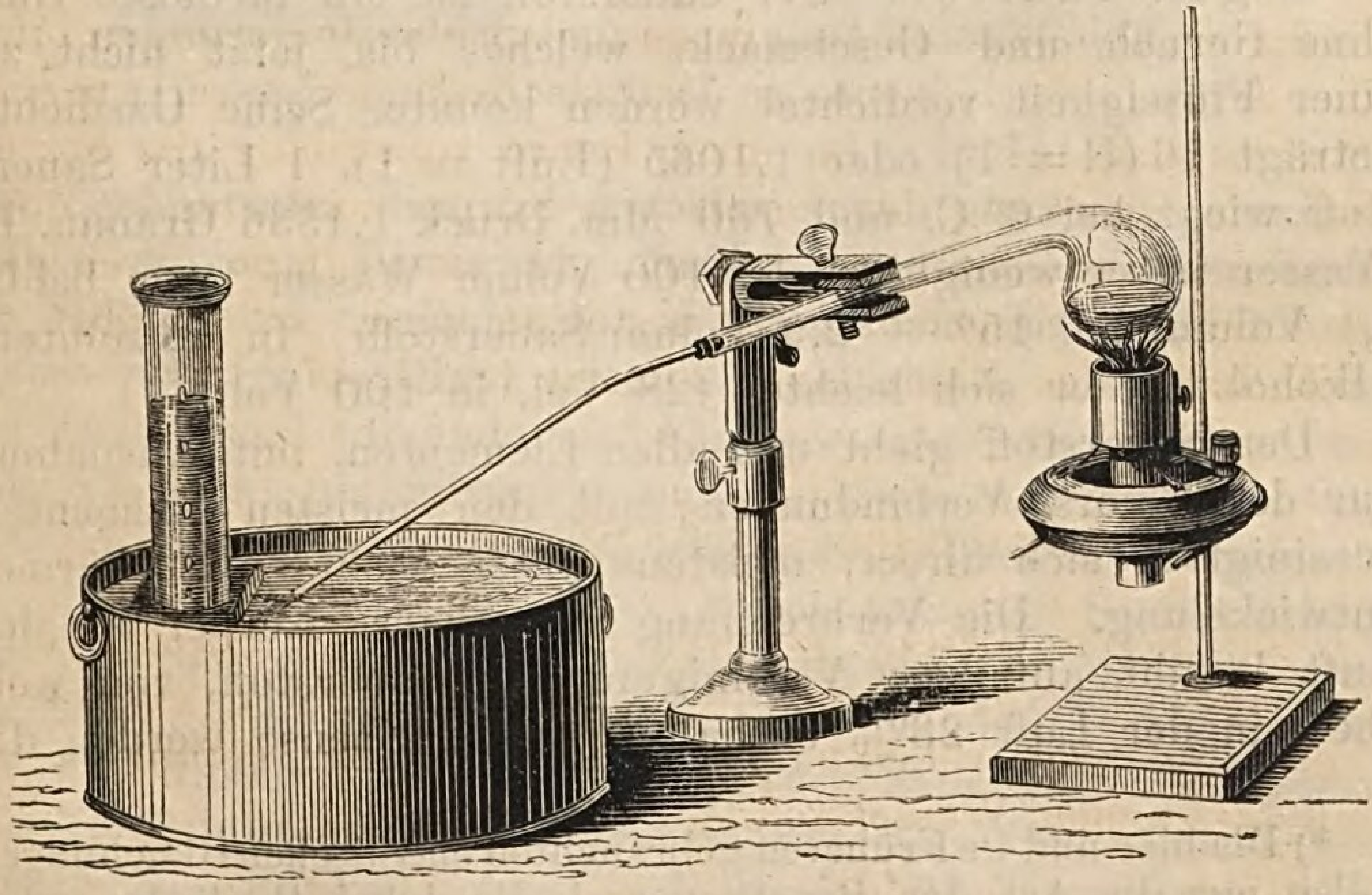


Fig. 25.

Verbindung von Kalium, Chlor und Sauerstoff, in einer gläsernen Retorte (Fig. 25) oder einem Kölbchen, wobei es sich in festes Chlorkalium und Sauerstoff zersetzt:

$$ClO_3K = KCl + 3O. *)$$

Die Gasentwickelung geht gleichmässiger vor sich und verlangt eine weniger hohe Temperatur, wenn man das zerriebene Kaliumchlorat mit Eisenoxyd oder mit Manganhyperoxyd mengt. Der entweichende Sauerstoff wird über Wasser aufgefangen.

Sehr reinen Sauerstoff erhält man auch durch Erwärmen von Kaliumdichromat mit Schwefelsäure:

$$Cr_2O_7K_2 + 4SO_4H_2 = (SO_4)_3Cr_2 + SO_4K_2 + 4H_2O + 3O.$$

Ausser nach diesen Methoden kann der Sauerstoff noch nach vielen andern dargestellt werden: so durch Glühen von Manganhyperoxyd und Baryumhyperoxyd; durch Zersetzen der Schwefelsäure in Glühhitze; durch Kochen einer Lösung von Chlorkalk mit etwas Kobaltsalz etc. Wir werden diese in der Technik angewandten Methoden im Späteren genauer betrachten.

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack, welches bis jetzt nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet werden konnte. Seine Gasdichte beträgt 16 (H = 1) oder 1,1065 (Luft = 1). 1 Liter Sauerstoff wiegt bei 0^0 C. und 760 Mm. Druck 1,4336 Gramm. In Wasser ist er wenig löslich: 100 Volum Wasser lösen bei 0^0 4,1 Volum, bei 15^0 — 2,9 Volum Sauerstoff. In absolutem Alkohol löst er sich leichter (28 Vol. in 100 Vol.).

Der Sauerstoff giebt mit allen Elementen, mit Ausnahme nur des Fluors, Verbindungen; mit den meisten Elementen vereinigt er sich direct, meistens unter Licht- und Wärmeentwickelung. Die Verbrennung brennbarer Körper an der Luft beruht auf ihrer Vereinigung mit Sauerstoff, von welchem in der Luft $23^0/_0$ enthalten sind. Ebenso werden die

*) Die hier und im Früheren gebrauchten chemischen Gleichungen sollen nur die Art der Reaction und die dabei theilnehmenden relativen Gewichtsmengen ausdrücken. Man muss dabei aber nicht ausser Acht lassen, dass die freien Atome nicht existiren, sondern stets zu Molecülen vereinigt auftreten. Molecular geschrieben wäre die Gleichung:

$$2ClO_3K = 2KCl + 3O_2.$$

Athmungserscheinungen der Thiere durch den Sauerstoffgehalt der Luft bedingt — daher die früheren Bezeichnungen des Sauerstoffs als Feuerluft oder Lebensluft. In reinem Sauerstoff gehen die Verbrennungserscheinungen (wie auch die Athmung) viel energischer vor sich. Glühende Kohle, oder ein glimmender Span, entzünden sich sogleich in Sauerstoff und brennen mit hellem Licht; es dient dies zur Erkennung des reinen Sauerstoffgases. Schwefel und Phosphor, an der Luft angezündet, verbrennen in Sauerstoff mit intensiver Lichtentwickelung (Fig. 26). Sogar Eisen vermag in ihm zu brennen.

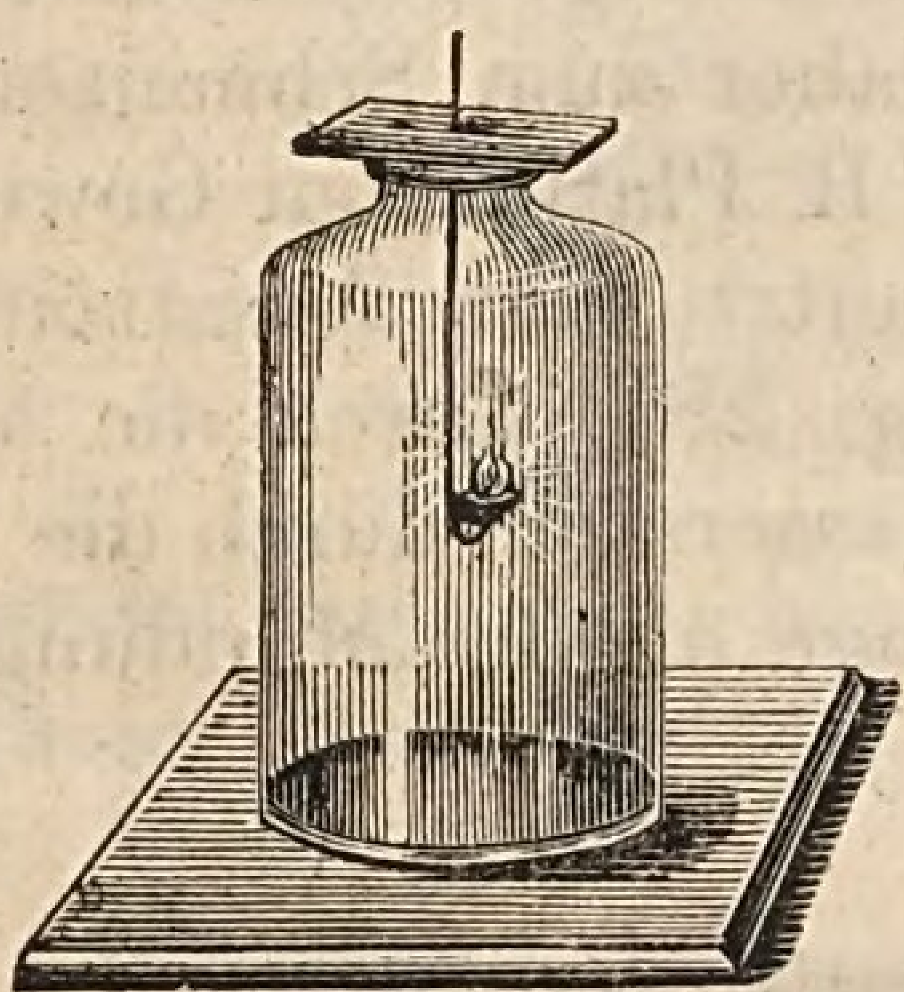


Fig. 26.

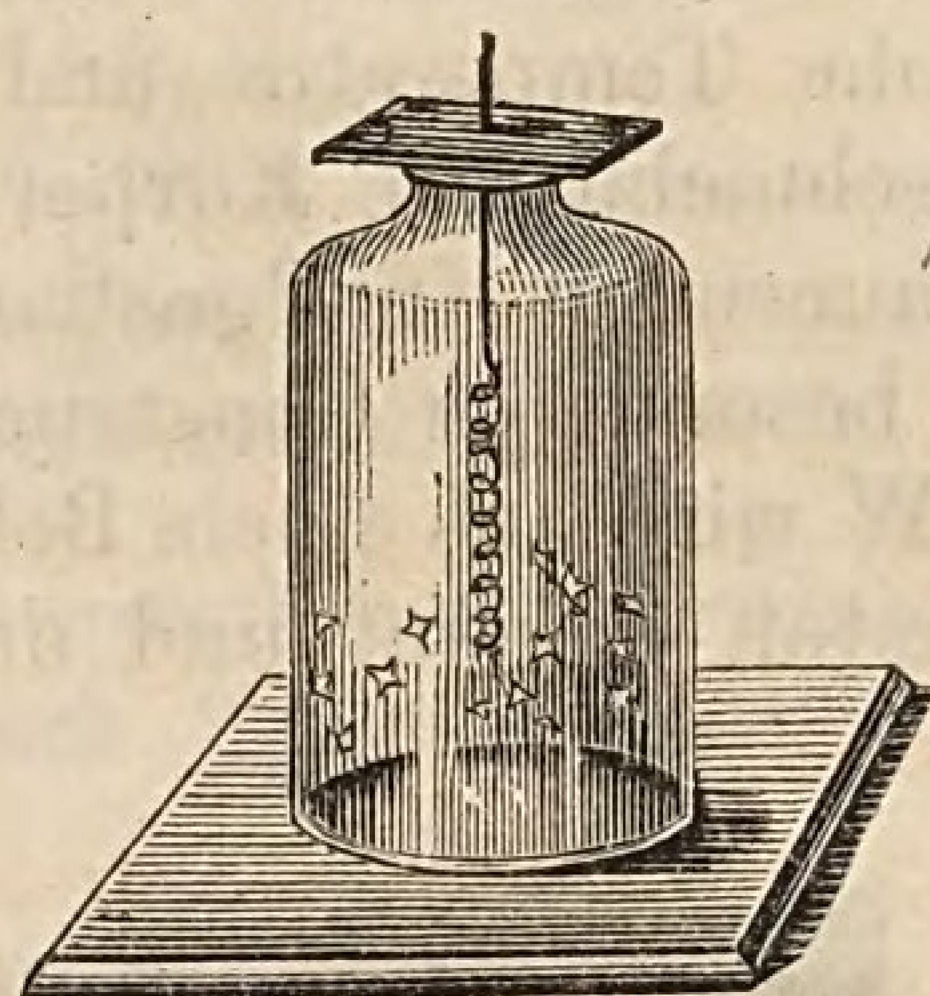


Fig. 27.

Zur Ausführung dieses Versuches nimmt man eine ausgeglühte stählerne Uhrfeder, befestigt an deren unterem Ende ein Stück Zunder, zündet ihn an und senkt die Feder in ein Gefäss mit Sauerstoffgas (Fig. 27). Alsbald entflammt sich der Zunder und entzündet das Eisen, welches mit äusserst intensivem Licht unter Funkensprühen verbrennt. (Um das Gefäss vor den abschmelzenden glühenden Eisenoxydkügelchen zu schützen, bedeckt man den Boden mit einer Sandschicht.) Das Verbrennen von Eisen lässt sich ebenfalls in jeder Flamme ausführen, wenn man in dieselbe einen Sauerstoffstrom leitet.

Mit Wasserstoff verbindet sich der Sauerstoff zu Wasser. Die Vereinigung wird bewirkt durch Glühhitze, durch den electrischen Funken, oder auch durch die Einwirkung von Platinschwamm (Seite 22). Wasserstoff brennt in Sauerstoff mit Flamme, umgekehrt muss daher auch Sauerstoff in Wasserstoff brennen; man demonstrirt dies auf dieselbe Weise wie beim Chlorwasserstoff (Seite 34). Ein Gemenge von Wasser-

stoff und Sauerstoffgas detonirt sehr heftig — am stärksten wenn auf 1 Volum Sauerstoff 2 Volume Wasserstoff kommen; ein solches Gemenge wird Knallgas genannt. Die Explodirbarkeit lässt sich ganz gefahrlos durch folgenden Versuch zeigen. Man füllt eine enghalsige Flasche von 4 bis 6 Unzen über Wasser zu $^2/_3$ mit Wasserstoff und $^1/_3$ mit Sauerstoff an und schliesst die Oeffnung vermittelst eines Korkes; dann umwickelt man die Flasche mit einem Handtuch, entfernt den Kork und nähert die Oeffnung einer Flamme. Es erfolgt eine heftige Explosion, meistens unter Zertrümmerung der Flasche.

Die Knallgasflamme leuchtet nur wenig, besitzt aber eine sehr hohe Temperatur und dient daher zum Schmelzen sehr schwerschmelzbarer Körper, wie z. B. Platin. Zur Gewinnung einer dauernden Knallgasflamme benutzt man Ausströmungsröhren besonderer Construction (Fig. 28); durch die äussere Röhre W wird aus einem Behälter Wasserstoff, durch die innere S Sauerstoff geleitet und das Gemenge an der Mündung a an-

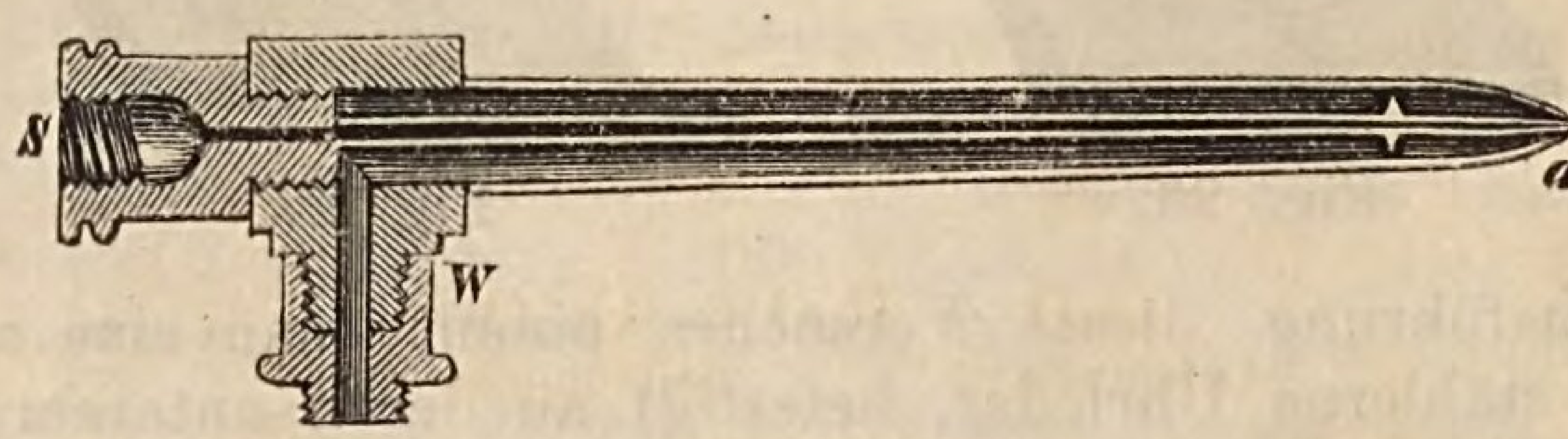


Fig. 28.

gezündet. Richtet man eine solche Knallgasflamme auf ein Stück gebrannten Kalk, so wird der Kalk weissglühend und leuchtet mit äusserst hellem Licht — Drummond'sches Kalklicht.

Der Prozess der Vereinigung des Sauerstoffs mit andern Körpern wird Oxydation genannt. Diese Bezeichnung, wie auch der Name Oxygenium (von ὀξύς und γεννάω) oder Säureerzeuger, rührt daher, dass bei der Oxydation zuweilen Säuren erzeugt werden. Es lässt sich dies leicht bei den vorhin angeführten Verbrennungsversuchen nachweisen; schwenkt man die Gefässe, in denen z. B. Kohle, Schwefel und Phos-

phor verbrannt wurden, mit Wasser aus, so zeigt das Wasser sauren Geschmack und röthet blaues Lackmuspapier. Man glaubte früher dass die Säurebildung stets durch Sauerstoff bedingt ist. Wir haben aber schon gesehen, dass die Haloidsäuren HCl, HBr, HJ keinen Sauerstoff enthalten. Nur einige Elemente geben bei der Vereinigung mit Sauerstoff Säuren, oder richtiger Oxyde, welche mit Wasser Säuren bilden; es sind das die meisten Metalloide. So entstehen aus den säurebildenden Oxyden des Schwefels und Phosphors folgende entsprechende Säuren:

$$\underset{\text{Schwefeltrioxyd}}{SO_3} + H_2O = \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4H_2}$$

$$\underset{\text{Phosphorpentoxyd}}{P_2O_5} + H_2O = \underset{\text{Metaphosphorsäure.}}{2PO_3H}$$

Die Metalle dagegen geben mit Sauerstoff meist Oxyde, welche mit Wasser die Hydroxyde (auch Hydrate) oder Basen bilden:

$$\underset{\text{Kaliumoxyd}}{K_2O} + H_2O = \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH}$$

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + H_2O = \underset{\text{Calciumhydroxyd.}}{Ca(OH)_2}$$

Durch Wechselwirkung der Säuren und Basen entstehen die Salze (v. Seite 37).

Drittens existiren noch sogenannte indifferente Oxyde, welche mit Wasser weder Säuren noch Basen bilden; z. B:

$$\underset{\text{Stickstoffoxydul}}{N_2O} \qquad \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{NO} \qquad \underset{\text{Bariumhyperoxyd.}}{BaO_2}$$

Die Oxydation wird nicht nur durch freien Sauerstoff oder sauerstoffreiche Körper bewirkt, sondern häufig auch durch die Halogene hervorgerufen; in letzterem Fall zerlegen die Halogene zuerst das Wasser unter Ausscheidung von Sauerstoff, der dann weiter oxydirend wirkt (vergl. Seite 27).

Der der Oxydation entgegengesetzte Process, die Entziehung von Sauerstoff, wird Reduction genannt. Wasser-

stoff (namentlich im Entstehungszustande) und Wasserstoff leicht abgebende Körper (wie Jodwasserstoff) wirken reducirend. Die meisten Metalloxyde werden in der Glühhitze durch Wasserstoff reducirt z. B.:

$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + H_2 = \underset{\text{Kupfer.}}{Cu} + H_2O$$

Ozon O_3

1840 von Schönbein entdeckt.

Das Ozon ist eine besondere Modification des Sauerstoffs, welche sich durch eigenthümlichen Geruch und grosse Reactionsfähigkeit characterisirt — activer Sauerstoff. Das Ozon bildet sich aus dem Sauerstoff auf sehr verschiedene Weise; es entsteht fast immer bei der Bildung freien Sauerstoffs, oder wo Sauerstoff an einer Reaction theilnimmt; so z. B. bei fast allen langsamen Oxydationen, bei jeder Verbrennung, bei der Einwirkung der Electricität auf Sauerstoff oder Luft, bei der Electrolyse des Wassers. In allen diesen Fällen wird nie aller Sauerstoff in Ozon umgewandelt, sondern nur eine geringe Menge desselben — im günstigsten Falle bis zu 5,6%.

Zur Darstellung des Ozons dienen folgende Methoden:

1) In eine geräumige Flasche bringt man einige Stücke Stangenphosphor, übergiesst sie zur Hälfte mit Wasser und lässt einige Stunden stehen. Oder man leitet Sauerstoff über Phosphorstückchen, die sich in einer Glasröhre befinden und mit Wasser angefeuchtet sind.

2) Man lässt electrische Funken (einer Electrisirmaschine oder eines Ruhmkorff'schen Apparates) durch Luft oder Sauerstoff schlagen. Vortheilhafter wirkt die sogenannte stille Entladung eines kräftigen Inductionsstromes (Apparat von Babo); man erhält hierbei bis zu 5,6% des Sauerstoffs an Ozon.

3) Man trägt in kalte Schwefelsäure Baryumhyperoxyd (oder Kaliumhypermanganat) in kleinen Portionen ein:

$$BaO_2 + SO_4H_2 = SO_4Ba + H_2O + O$$

Der entweichende Sauerstoff ist ziemlich reich an Ozon und wird über Wasser aufgefangen (Fig. 29).

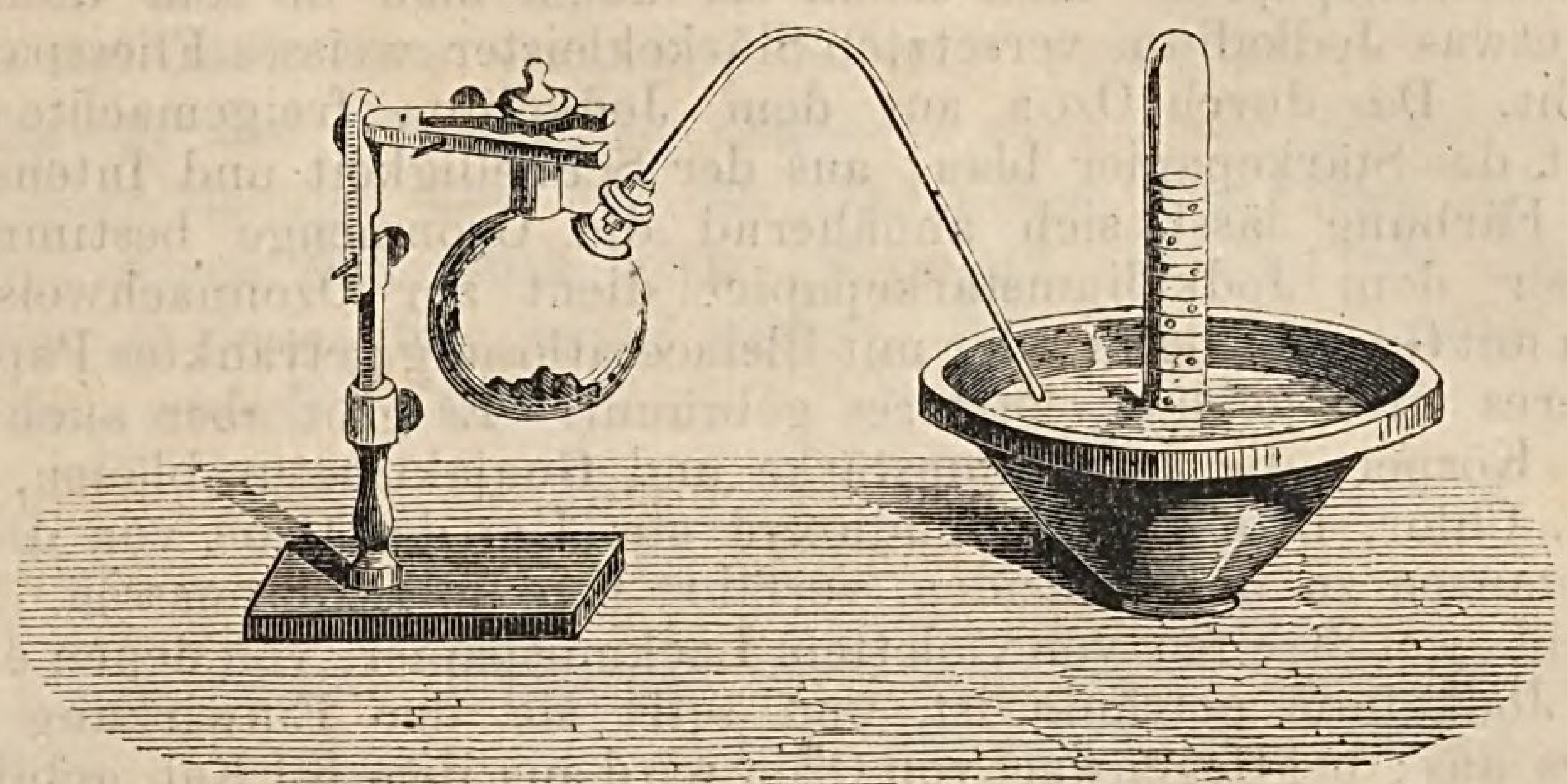


Fig. 29.

Das Ozon besitzt einen höchst durchdringenden, chlorähnlichen Geruch (Phosphorgeruch), welcher bei längerm Einathmen Uebelheit hervorruft. Beim Erhitzen auf 230—300° C. verwandelt es sich wieder in gewöhnlichem Sauerstoff. In reinem stickstofffreiem Wasser ist es etwas löslich. Im Gegensatz zum gewöhnlichen Sauerstoff wirkt das Ozon, namentlich in feuchtem Zustand, schon bei mittlerer Temperatur stark oxydirend. Phosphor, Schwefel, Arsen, werden zu Phosphorsäure, resp. Schwefelsäure und Arsensäure oxydirt; Stickstoff wird in Salpetersäure verwandelt*); Silber und Blei in die entsprechenden Hyperoxyde, — mit Bleisalz getränktes Fliesspapier wird daher gebräunt. Aus einer Lösung von Jodkalium scheidet das Ozon Jod aus:

$$2KJ + H_2O + O = 2KOH + J_2.$$

Es oxydirt ferner alle organischen Substanzen, wie Kautschuk; die zur Ozondarstellung dienenden Apparate müssen daher ohne Kautschuk zusammengestellt sein. Die Lösungen der Farbstoffe, wie Indigo und Lackmus, werden entfärbt. Sehr

*) Nach den neuesten Untersuchungen von Carius wird Stickstoff nicht oxydirt.

charakteristisch ferner ist für das Ozon seine Fähigkeit alkoholische Guajakharztinctur zu bläuen.

Zur Erkennung des Ozons dient gewöhnlich sogenanntes Jodkaliumstärkepapier. Man erhält es, indem man in sehr dünnen, mit etwas Jodkalium versetzten Stärkekleister weisses Fliesspapier taucht. Das durch Ozon aus dem Jodkalium freigemachte Jod färbt das Stärkepapier blau; aus der Schnelligkeit und Intensität der Färbung lässt sich annähernd die Ozonmenge bestimmen. Ausser dem Jodkaliumstärkepapier dient zur Ozonnachweisung auch mit Guajaktinctur oder mit Bleiacetatlösung getränktes Papier; ersteres wird gebläut, letzteres gebräunt. Es gibt aber auch andere Körper, die Jodkaliumstärke und Guajaktinctur bläuen, wie z. B. Chlor, Brom, Stickstoffdioxyd etc. Um das Ozon von diesen Substanzen zu unterscheiden, verfährt man folgendermassen. Man nimmt zwei Streifen von violettem Lackmuspapier, von denen einer mit Jodkalium getränkt ist, und setzt sie der Einwirkung des Gases aus: bei Gegenwart von Ozon wird aus dem KJ Kali gebildet, welches das violette Lackmuspapier blau färbt; das zweite Papier dient dazu, um die Abwesenheit von Ammoniak zu constatiren.

Das Ozon bildet sich aus reinem Sauerstoff und ist condensirter Sauerstoff, dessen Molecül aus 3 Atomen O besteht:

$$\underset{\text{3 Vol. Sauerstoff}}{3O_2} \quad \text{geben} \quad \underset{\text{2 Vol. Ozon.}}{2O_3}$$

Es ergiebt sich dies aus folgenden Versuchen. Bei der Ozonisirung von Sauerstoff vermindert sich dessen Volum; beim Erhitzen (wobei Ozon wieder in Sauerstoff verwandelt wird) wird das ursprüngliche Volum wieder hergestellt. Bringt man ozonisirten Sauerstoff in Berührung mit Terpentinöl oder Zimmtöl, so wird alles Ozon absorbirt und das Gasvolum verkürzt sich. Vergleicht man nun diese Verkürzung, welche dem Ozon-Volum entspricht, mit der Ausdehnung, welche ein gleiches Volum ozonisirten Sauerstoffs nach dem Erhitzen erleidet, so findet man (nach Soret), dass erstere doppelt so gross ist als letztere; es bedeutet das, dass 1 Volum Ozon $1^1/_2$ Volume Sauerstoff giebt. Hieraus folgt, dass das specifische Gewicht des Ozones $1^1/_2$mal grösser sein muss als das des gewöhnlichen Sauerstoffs, und dass, wenn das Molecül Sauerstoff aus 2 Atomen besteht, das Molecül Ozon 3 Atome O enthalten muss. Dieser Schluss wird durch das aus der Diffusionsgeschwindigkeit experimentell abgeleitete specifische Gewicht des Ozons bestätigt. Es ergibt sich nämlich die

Gasdichte des Ozons zu 24 ($H = 1$); das Moleculargewicht des Ozons ist daher $24 \times 2 = 48$, d. h. das Molecül Ozon besteht aus drei Atomen Sauerstoff, $48 = 3 \times 16 = O_3$.

Bei der Einwirkung des Ozons auf oxydirbare Körper, wie auf Jodkalium und Quecksilber, findet keine Volumveränderung des Gases statt, obgleich alles Ozon verschwindet. Es folgt daraus, dass bei der Oxydation das Ozon nur mit einem Atom Sauerstoff wirkt, während die beiden anderen Atome O freien Sauerstoff bilden, der dasselbe Volum einnimmt, wie das Ozon:

$$\underset{\text{1 Volum}}{O_3} + 2KJ = \underset{\text{1 Volum}}{O_2} + K_2O + J_2$$

In Folge dieses Verhaltens wird das Ozon auch oxydirter Sauerstoff genannt, d. h. freier Sauerstoff (O_2), welcher mit noch 1 Atom Sauerstoff verbunden ist.

Wir sehen demnach, dass die elementare Substanz Sauerstoff im freiem Zustande in zwei verschiedenen Formen — allotropischen Modificationen — auftritt: als gewöhnlicher Sauerstoff (O_2) und als Ozon (O_3). Wir werden später sehen, dass sehr häufig Körper von derselben elementaren Zusammensetzung verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen; man nennt solche Körper isomere und die Erscheinung Isomerie. Die Isomerie der elementaren Körper wird Allotropie genannt; dieselbe erklärt sich (wie beim Sauerstoff und Schwefel) aus der verschiedenen Menge von Atomen im Molecül.

Die Erscheinungen der Isomerie sind ein wichtiger Beweis für die atomistische Constitution der Materie. Wenn bei der chemischen Vereinigung zweier Körper die Stofftheilchen sich ganz durchdringen und miteinander verschmelzen würden, so wäre die Existenz isomerer Körper kaum begreiflich. Wir können daher nur eine Aneinanderlagerung der Stofftheilchen (Atome) annehmen und die Isomerie nur als eine verschiedenartige Gruppirung der Atome uns denken. Die Allotropie speciell bestätigt den aus der Gasdichte abgeleiteten Schluss, dass die Molecüle der Elemente aus Atomen zusammengesetzt sind.

Wir sahen vorhin, dass das Ozon durch Terpentin- und Zimmtöl, wie auch durch andere ätherische Oele absorbirt wird. Diese Körper oxydiren sich aber hierbei nur sehr langsam; das Ozon ist in ihnen in einem besondern, gebundenen Zustande enthalten. In diesem Zustande wirkt das Ozon auf einige Körper wie freies Ozon; in andern Fällen dagegen wird die oxydirende Wirkung nur durch besondere Körper vermittelt, welche ozonübertragend wirken. Solche Körper sind z. B. Platinschwamm, Eisenvitriol, die Blutkörperchen. So wirkt z. B. altes Terpentinöl, welches Ozon absorbirt enthält, nur dann auf Jodkaliumstärkepapier ein, wenn man demselben einige Tropfen Eisenvitriollösung zufügt.

Da das Ozon sich bei der Einwirkung der Electricität auf Luft, wie auch wahrscheinlich bei allen Oxydations- und Verbrennungsvorgängen bildet, so ist dasselbe ein fast beständiger Bestandtheil der Luft; seine Menge ist jedoch nur äusserst gering (1—10 Milligr. in 100 Litern Luft), am grössten nach Gewittern. In freier Luft, auf dem Lande, ist die Ozonmenge grösser, als in geschlossenen Räumen und in den Städten. Die physiologische Rolle, welche das Ozon spielt, ist wahrscheinlich sehr bedeutend, aber noch wenig aufgeklärt. So scheint es, dass bei der Athmung der Thiere der Sauerstoff, welcher bei mittlerer Temperatur nicht oxydirend wirkt, durch Einwirkung der Blutkörperchen zuerst ozonisirt wird.

Das Antozon, welches als eine dritte besondere Modification des Sauerstoffs betrachtet wurde, existirt wahrscheinlich nicht.

Verbindungen des Sauerstoffs mit Wasserstoff.

1. Wasser.

$H_2O = 18$. Dampfdichte $= 9$.

Das Wasser, das Vereinigungsproduct von Wasserstoff mit Sauerstoff, bildet sich bei vielen chemischen Prozessen, wie z. B. bei der Entstehung der Salze aus Basen und Säuren (Seite 37).

Cavendish war der erste, welcher die Bildung von Wasser beim Verbrennen des Wasserstoffs constatirte (1781). Lavoisier bestimmte zuerst seine quantitative Zusammensetzung (1783). Gay-Lussac zeigte später (1805), dass das Wasser durch Vereinigung von 2 Volumen Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff gebildet wird.

Physikalische Eigenschaften. Das chemisch reine Wasser wird durch Destillation des natürlich vorkommenden erhalten, welches stets andere Stoffe gelöst enthält. Es erscheint in allen drei Aggregatszuständen: im flüssigen, gasförmigen (Dampf) und festen (Eis, Schnee). Wird das Wasser abgekühlt, so zieht es sich zusammen und erreicht bei + 4° C. die grösste Dichte — das Maximum der Contraction. Das Gewicht eines Cubikcentimeters solchen Wassers wird als Gewichtseinheit (= 1 Gramm) angenommen. Bei weiterem Abkühlen dehnt sich das Wasser — entgegengesetzt den meisten andern Körpern — wieder aus; sein Volum wird grösser, während das specifische Gewicht abnimmt. Das Wasser ist 773 mal schwerer als Luft von 0°.

Bei fernerem Abkühlen erstarrt das Wasser zu Eis. Die Erstarrungstemperatur des Wassers, oder richtiger die Schmelztemperatur des Eises, wird als Nullpunkt der Thermometerscala nach Celsius und Réaumur angenommen; man kann nämlich Wasser, das sich in Ruhe befindet, bedeutend unter 0° abkühlen, ohne dass es gefriert, während die Schmelztemperatur des Eises, wie die aller andern festen Körper, constant ist (bei bestimmtem Druck). Bei der Verwandlung des Wassers in Eis findet eine bedeutende Ausdehnung statt: 100 Volume Wasser von 0° geben 107 Volume Eis, — das specif. Gewicht des Eises ist daher 9,3. Das Eis krystallisirt in Formen des hexagonalen Systems, wie das an Schneeflocken deutlich wahrzunehmen ist.

Die verschiedenen Körper erfordern zur gleichen Erwärmung verschiedene Wärmemengen. Diese Wärmecapacität ist für das Wasser grösser als für alle andern flüssigen und festen Körper. Man nimmt daher die Wärmemenge, welche zur Erwärmung eines Gewichtstheiles Wasser von 0° C. auf 1° C. nöthig ist, als Wärmeeinheit oder Calorie an. Beim Uebergange einer Flüssigkeit in den festen Zustand

wird stets Wärme frei, während umgekehrt beim Schmelzen der festen Körper Wärme gebunden wird. Die latente Wärme des Wassers beträgt 79 Calorien; es bedeutet das, dass zum Schmelzen eines Gewichtstheiles Eis eine Wärmemenge gebraucht wird, welche 1 Theil Wasser von 0° auf 79° C. zu erwärmen vermag.

Durch Erhitzen kommt das Wasser zum Sieden und verwandelt sich in Dampf. Die Siedetemperatur des Wassers, wie die aller anderen Flüssigkeiten, hängt vom Druck ab. Ausserdem wird die Siedetemperatur der Flüssigkeiten durch in ihnen gelöste Körper verändert; die Temperatur der Dämpfe dagegen ist bei gegebenem Drucke immer constant. Die Temperatur des aus siedendem Wasser bei dem mittleren Atmosphärendruck von 760 Mm. entweichenden Wasserdampfes wird = 100° der Thermometerscala von Celsius gesetzt (= 80° nach Réaumur).

Ein Volum Wasser von 100° C. giebt 1696 Volume Dampf von derselben Temperatur. Das specifische Gewicht des Wasserdampfes ist = 0,6234 (Luft = 1) oder = 9 (Wasserstoff = 1). 1 Liter Wasserdampf wiegt 0,8064 Gramm.

Die Verdampfung des Wassers, wie auch der anderen Flüssigkeiten, findet nicht nur bei der Siedetemperatur statt, sondern auch bei allen niedrigeren Temperaturen. Die Spannkraft (Tension) der Dämpfe wird durch die Höhe der Quecksilbersäule gemessen, der sie das Gleichgewicht halten. Folgende Tabelle giebt die Spannkraft des Wasserdampfes für verschiedene Temperaturen an:

Temperatur.	Spannkraft.	Temperatur.	Spannkraft.
— 20° C.	0,93 Mm.	40° C.	54,9 Mm.
— 10° »	2,09 »	60° »	148,8 »
0° »	4,6 »	80° »	354,6 »
+ 10° »	9,1 »	100° »	760,0 »
20° »	17,4 »	120° »	1491,0 »

Feuchte Gase nehmen daher ein grösseres Volum ein als trockene; vorstehende Tabelle kann daher dazu dienen, das beobachtete Volum eines feuchten Gases auf sein Volum im trockenen Zustande zu reduciren.

Zur Verwandlung einer Flüssigkeit in Dampf bedarf es einer gewissen Wärmemenge, welche auf innere und äussere Arbeit verwandt wird, daher als Wärme verschwindet oder latent wird. Die latente Verdampfungswärme des Wassers beträgt bei 100° C. 536,5 Wärmeeinheiten, d. h. zur Verwandlung von 1 Theil Wasser von 100° C. in Dampf von derselben Temperatur wird eine Wärmemenge absorbirt, welche 536,6 Theile Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen vermag.

In Folge der Verdunstung des Wassers sind die aus einer wässerigen Flüssigkeit sich ausscheidenden Gase stets feucht. Um dieselben zu trocknen, lässt man sie über solche Körper streichen, welche Wasserdampf zu binden vermögen; solche Körper sind Chlorcalcium, Aetzkali, Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid (vgl. S. 16). Auch viele feste Körper ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an, ohne sich mit dem Wasser chemisch zu verbinden; um dieselben auszutrocknen, lässt man sie in einem geschlossenen Raume über Schwefelsäure stehen (in Exsiccatoren).

Die natürlichen Wässer. Da das Wasser viele feste, flüssige und gasförmige Körper löst, so enthält alles natürlich vorkommende Wasser fremde Beimengungen. Das reinste natürliche Wasser ist das Regen- und Schneewasser, dasselbe enthält gegen 3 Volumprocente Gase (Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäuregas) und Spuren fester Körper (Ammoniaksalze der salpetrigen und Salpetersäure). Erhitzt man an der Luft gestandenes Wasser, so entweichen die aufgelösten Gase in Form von Bläschen.

Das Fluss- und Quellwasser enthält durchschnittlich in 10000 Theilen 1—40 Theile feste Bestandtheile. Wasser, das viel Kalk und Gyps enthält, wird im gewöhnlichen Leben als hart bezeichnet, im Gegensatze zum weichen Wasser, welches weniger Kalk enthält. Beim Aufkochen von kalkhaltigem Wasser wird der grösste Theil des Kalkes ausgeschieden (Kesselstein). Das Quellwasser enthält gewöhnlich auch grössere Mengen Kohlensäuregas, welches ihm den erfrischenden Geschmack ertheilt. Quellwasser, welches beträchtliche

Mengen fester Bestandtheile enthält oder besondere Heilwirkungen ausübt, wird Mineralwasser genannt; man unterscheidet unter letzteren Soolwässer (Kochsalzhaltende), Bitterwässer (Magnesiumsalzehaltende), Schwefelwässer (mit Schwefelwasserstoff), Säuerlinge (mit Kohlensäuregas übersättigte), Stahlwässer und andere.

Das Meerwasser enthält gegen 3,5 % Salze, hauptsächlich Kochsalz oder Chlornatrium (gegen 2,7 %).

Zur Reinigung der natürlichen Wässer werden sie filtrirt (zur Abscheidung der mechanischen Beimengungen) und, zum chemischen Gebrauche, in verschiedenen Apparaten destillirt — *destillirtes* Wasser.

Die Lösungen. Die bei der gegenseitigen Auflösung der Körper auftretenden Erscheinungen zeigen, dass die Lösungen nicht einfache mechanische Gemenge sind. So finden bei jeder Lösung Temperaturveränderungen der Flüssigkeit statt. Die Löslichkeit der festen und flüssigen Körper wächst gewöhnlich mit der Temperatur, während diejenige der Gase abnimmt. Die Menge der gelösten Gase ist häufig dem Druck proportional; andere Gase dagegen, die in Wasser leicht löslich sind, wie die Halogenwasserstoffe, folgen nicht dieser Regel. Solche Gase werden beim Erhitzen der Lösung nicht völlig ausgetrieben, sondern destilliren als Lösungen von bestimmter Zusammensetzung über (vgl. Seite 43). Bei der Lösung dieser Gase wird eine bedeutende Wärmemenge frei, ähnlich wie bei chemischen Verbindungen. Ferner wird bei der Lösung der festen und flüssigen Körper stets eine Contraction wahrgenommen: — das Volum der Lösung ist kleiner als die Summe der Volume der Bestandtheile. Alle diese Erscheinungen führen dazu, eine gewisse Affinität zwischen den sich lösenden Körpern anzunehmen. Man bezeichnet daher auch die Lösungen (wie auch die Legirungen) als unbestimmte Verbindungen, im Gegensatz zu den bestimmten Verbindungen, welche nach constanten atomistischen Gewichtsverhältnissen zusammengesetzt sind. Gewöhnlich nimmt man an, dass nur die bestimmten Verbindungen wirklich chemische sind. Diese Anschauung wird unter andern dadurch bestätigt, dass häufig in den Lösungen bestimmte Verbin-

dungen der Körper mit Wasser existiren. Solche Verbindungen scheiden sich häufig beim Verdunsten der Lösung unverändert aus; das in ihnen gebundene Wasser wird Krystallisationswasser genannt. Es ist indessen nicht möglich, eine strenge Grenze zwischen bestimmten und unbestimmten Verbindungen, zwischen chemischer und physikalischer Anziehung, festzustellen.

Chemische Eigenschaften des Wassers. Das Wasser ist ein neutraler Körper, d. h. es hat weder saure noch basische Eigenschaften. Es bildet aber, wie wir gesehen haben (Seite 63), mit den basischen Oxyden Basen und mit den säurebildenden Oxyden Säuren.

Obgleich die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff sehr stark ist, kann das Wasser doch durch viele Körper zersetzt werden. Einige Metalle zersetzen das Wasser, unter Ausscheidung von Wasserstoff, schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie z. B. das Kalium, Natrium, Calcium:

$$2H_2O + K_2 = 2KOH + H_2.$$

Andere Metalle zersetzen es erst bei höherer Temperatur. Leitet man Wasserdämpfe über rothglühendes Eisen, so wird unter Bildung einer Sauerstoffverbindung des Eisens, welche Eisenoxyd-oxydul genannt wird, Wasserstoff frei:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2.$$

Chlor zersetzt das Wasser im Sonnenlicht, schneller wenn man die Dämpfe durch glühende Röhren leitet:

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

Durch die Einwirkung des galvanischen Stromes wird das Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff zersetzt; ersterer scheidet sich am positiven, letzterer am negativen Pol aus. Der ausgeschiedene Sauerstoff ist etwas Ozonhaltig.

Sehr interessant ist das Verhalten des Wassers bei hohen Temperaturen. Giesst man geschmolzenes Platin in kaltes Wasser, so bemerkt man die Ausscheidung von Gasbläschen, welche aus Knallgas bestehen. Eine gleiche Zersetzung er-

leidet das Wasser, wenn man es durch weissglühende Thonröhren leitet.

Aus den Beobachtungen von Sainte-Claire Deville ergiebt sich, dass die Zersetzung des Wassers bei 1200° C. beginnt, mit steigender Temperatur zunimmt und bei 2500° C. vollständig ist. Eine solche partielle, mit der Temperatur wachsende Zersetzung nennt man Dissociation. Die Dissociation des Wassers ergiebt sich aus folgendem Versuche. Durch eine poröse Thonröhre a, welche in einer weiteren undurchdringlichen Porzellanröhre eingekittet ist und in einem Ofen zur Weissgluth erhitzt wird, leitet man Wasserdämpfe (Fig. 30).

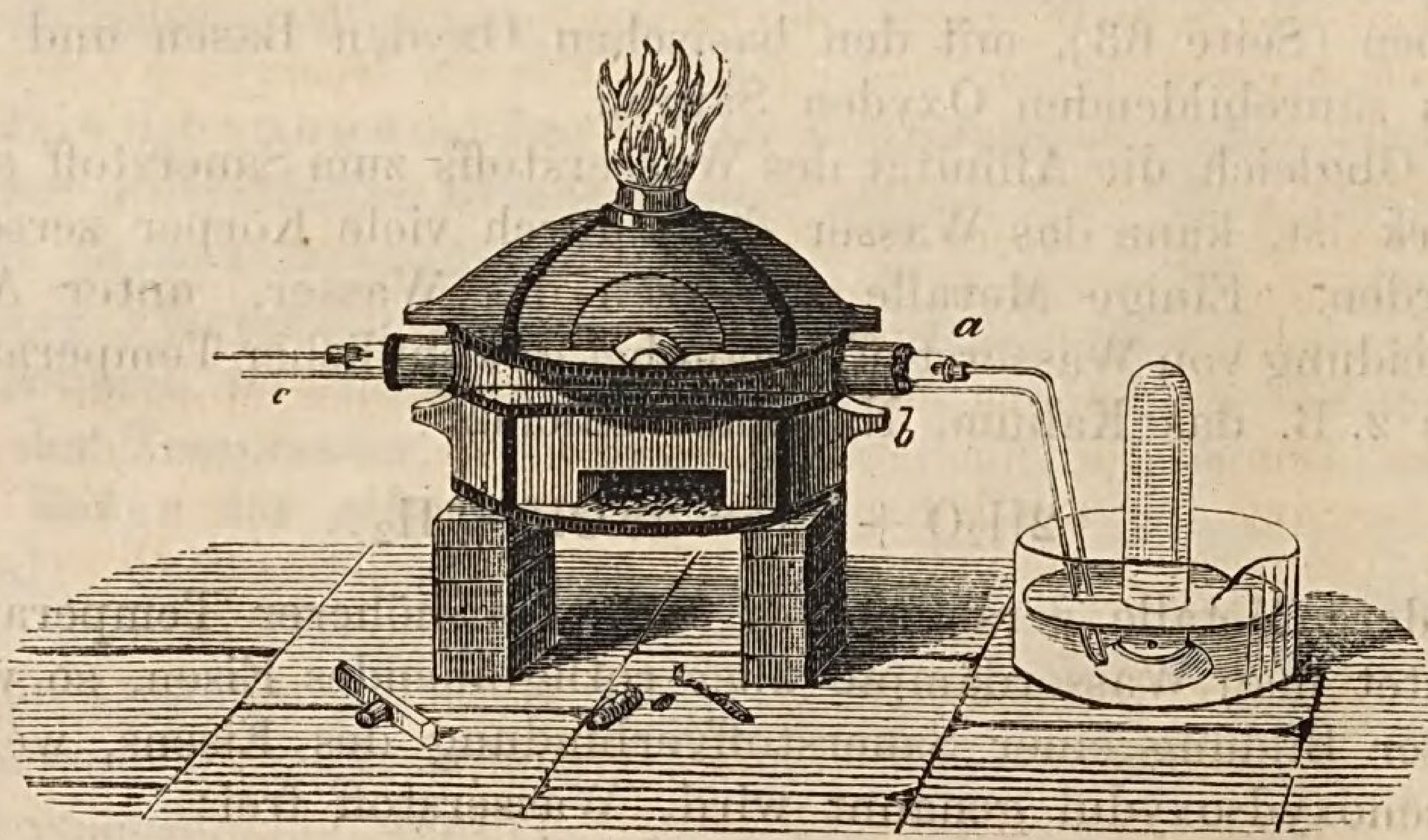


Fig. 30.

Das Wasser wird dabei theilweise zersetzt; der leichtere Wasserstoff, welcher schneller durch die poröse Thonröhre diffundirt als der Sauerstoff, dringt in die weitere Porzellanröhre und entweicht durch das Gasableitungsrohr b. Der Sauerstoff entweicht grösstentheils aus der inneren Röhre bei a; ein Theil desselben diffundirt aber zugleich mit dem Wasserstoff und verbindet sich mit ihm auf's Neue. Um dies zu vermeiden, leitet man durch die weitere Porzellanröhre einen Strom Kohlensäuregas, welcher den Wasserstoff mit sich reisst. Das Kohlensäuregas wird durch die Aetznatronlösung der Aufsammlungswanne absorbirt, während im Cylinder sich Knallgas ansammelt. Die Menge des erhaltenen Knallgases wächst mit der Temperatur. An Stelle der porösen Thonröhre

wendet man besser eine Platinröhre an, durch welche nur Wasserstoff hindurchgeht (Seite 20).

Einer ähnlichen partiellen Zersetzung unterliegen in der Glühhitze viele andere Körper, wie z. B. Ozon, Salmiak, Fünffach-Chlorphosphor, Kohlensäure-anhydrid; durch Hitze werden sie in einfachere Molecüle zerlegt.

Die Erklärung der Dissociations-Erscheinungen ergiebt sich aus der mechanischen Theorie der Gase und der Wärme. Nach dieser Theorie haben nicht nur die Gasmolecüle geradlinige schwingende Bewegungen, indem sie gleich elastischen Kugeln von einander abprallen, sondern auch die Atome im Molecül besitzen Wärmeschwingungen. Mit zunehmender Temperatur wächst die Schnelligkeit der Schwingungen der Molecüle und der Atome; es ist daher begreiflich, dass bei einer bestimmten Energie der Schwingungen die chemische Affinität überwunden wird und die gebundenen Atome sich von einander trennen. Ferner besitzen, in Folge unregelmässiger Zusammenstösse, nicht alle Molecüle bei einer gegebenen Temperatur dieselbe Geschwindigkeit; einige bewegen sich schneller, andere langsamer — erstere sind wärmer als letztere. Nur die Summe der lebendigen Kräfte aller Molecüle ist bei jeder Temperatur eine constante Grösse. Es unterliegen daher der Zersetzung nur die höher erwärmten Molecüle, deren Zahl mit der Temperatur zunimmt. Es folgt daraus, dass die Dissociation eine allmählige ist und mit der Temperatur zunimmt.

Aus der Dissociation, d. h. der partiellen mit der Temperatur zunehmenden Zersetzung, erklären sich viele, anfangs räthselhaft erscheinende chemische Vorgänge, wie z. B. die Massenwirkung bei umgekehrten chemischen Reactionen. Wir sahen vorhin, dass glühendes Eisen Wasser zersetzt, unter Ausscheidung von Wasserstoff und Bildung von Eisenoxydoxydul. Leitet man dagegen Wasserstoff über glühende Eisenoxyde, so findet der umgekehrte Vorgang statt: die Sauerstoffverbindung des Eisens wird reducirt und es bildet sich Wasser:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O.$$

Im ersteren Falle wirkt überschüssiges Wasser. Einige Molecüle desselben werden dissociirt; der Sauerstoff verbindet sich mit dem Eisen, während der frei gewordene Wasserstoff durch die überschüssigen Wasserdämpfe weggeführt wird. Im zweiten Falle kann man annehmen, dass einige Wasserstoffmolecüle dissociirt werden: die freien Wasserstoffatome entziehen den

Eisenoxyden Sauerstoff und bilden damit Wasser, welches durch den überschüssigen Wasserstoff weggeführt und der Einwirkung auf das reducirte Eisen entzogen wird. Bei der Zusammenwirkung der Körper in einem geschlossenen Raume muss bei gegebener Temperatur ein Gleichgewichtszustand eintreten, wo Fe_3O_4, Fe, H_2O und H_2 zugleich vorkommen. Ein derartiger Gleichgewichtszustand findet bei jeder Dissociation statt.

Die quantitative Zusammensetzung des Wassers. Das Atomgewicht des Sauerstoffs.

Die Gewichtszusammensetzung des Wassers wird am Besten durch eine Synthese desselben festgestellt, indem man Kupferoxyd durch Wasserstoff reducirt:

$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + H_2 = \underset{\text{Kupfer.}}{Cu} + H_2O$$

Man erhitzt eine gewogene Menge Kupferoxyd (welche eine bestimmte Menge Sauerstoff enthält) in einem Strome reinen

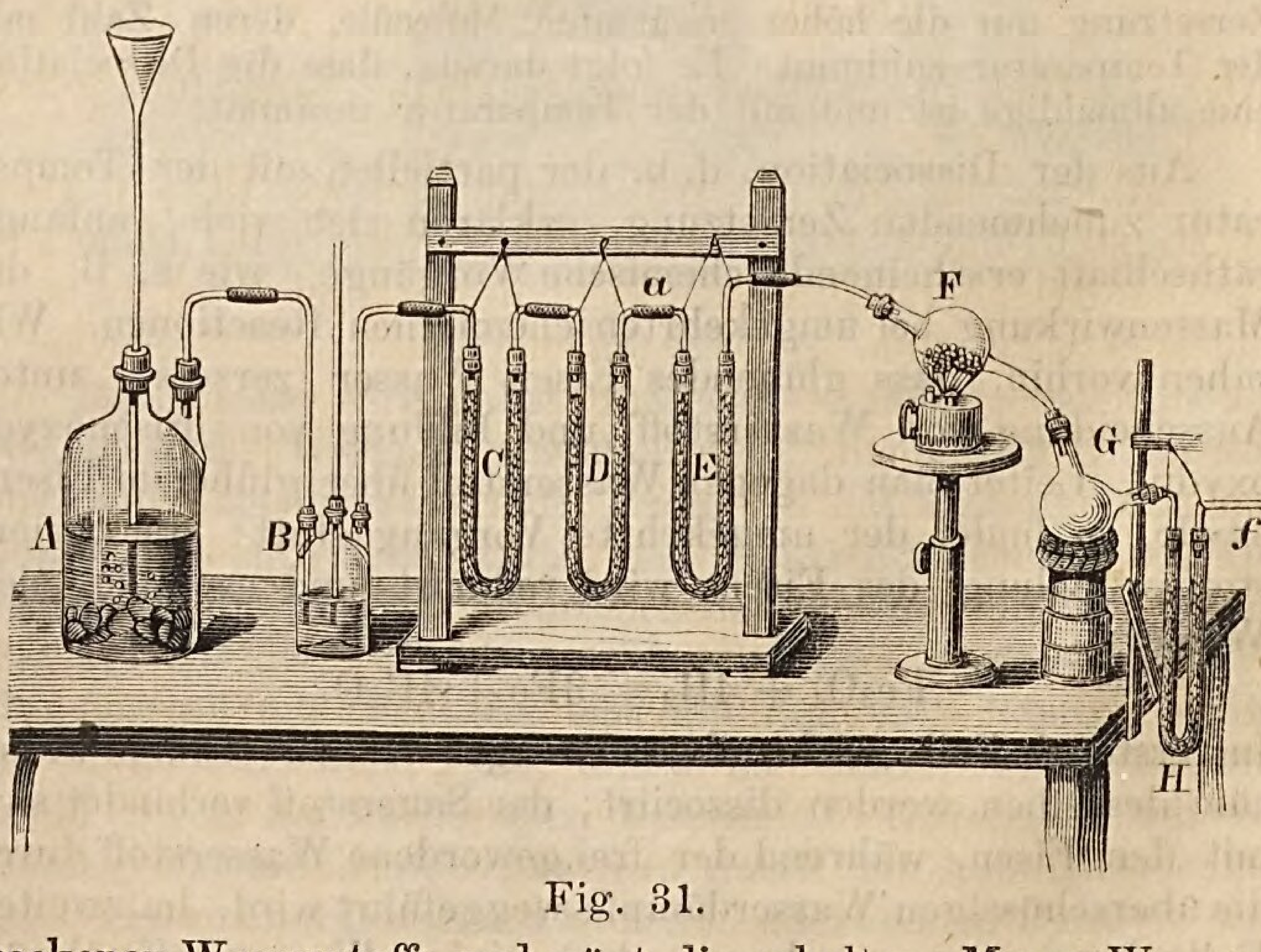


Fig. 31.

trockenen Wasserstoffs und wägt die erhaltene Menge Wasser. Die Operation kann mittelst des Fig. 31 abgebildeten Apparates

ausgeführt werden. Der in der Flasche A entwickelte Wasserstoff wird in B gewaschen und dann in den Röhren C, D und E, welche Wasser absorbirende Körper enthalten, völlig getrocknet. Die Kugelröhre F, aus schwerschmelzbarem Glase, enthält eine gewogene Menge Kupferoxyd und wird mit einer Lampe erhitzt. Das gebildete Wasser sammelt sich in der Kugel G und wird vollends in der Röhre H absorbirt. Man leitet so lange Wasserstoff durch, bis alles Kupferoxyd zu rothem metallischem Kupfer reducirt ist, lässt dann abkühlen und wägt F für sich und G und H zusammen. Der Gewichtsverlust der Kugel F drückt die Sauerstoffmenge aus, welche sich mit Wasserstoff zu Wasser verbunden hat. Die Gewichtszunahme von G und H giebt die Menge des gebildeten Wassers. Die Differenz zeigt uns die in Wasser enthaltene Wasserstoffmenge. Auf solche Weise findet man, dass in 100 Gewichtstheilen Wasser enthalten sind:

11,11 ..	Theile	Wasserstoff
88,88 ..	„	Sauerstoff
100,00	„	Wasser.

Oder 1 Theil Wasserstoff und 8 Theile Sauerstoff geben 9 Theile Wasser.

Enthielte das Molecül Wasser (ähnlich wie HCl) 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, so wäre seine chemische Formel HO und das Atomgewicht des Sauerstoffs wäre = 8. Indessen wird eine solche Annahme durch nichts bewiesen. Es wäre ebensogut möglich, dass dem Wassermolecül die Formel HO_2 zukomme; alsdann wäre das Atomgewicht des Sauerstoffs = 4. Bei der Formel H_2O wäre das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16 u. s. w. (vgl. Seite 48). Die analytischen Data bieten hierin keine Entscheidung.

Zur Bestimmung des wirklichen Atomgewichts des Sauerstoffs und daher auch der Anzahl Atome im Wassermolecül müssen wir uns zu den Seite 50—58 dargelegten Betrachtungen wenden. In gleichen Volumen der Gase sind gleich viel Molecüle enthalten; die Moleculargewichte verhalten sich daher wie die specifischen Gewichte. Der Sauerstoff ist 16 mal schwerer als der Wasserstoff, daher auch sein Moleculargewicht 16 mal grösser. Nimmt man nun an, dass im Molecül Sauerstoff,

ebenso wie im Molecül Wasserstoff, 2 Atome enthalten sind (O_2) (eine Annahme, die durch die Volumverhältnisse bewiesen wird), so folgt daraus, dass das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16 (H = 1) ist. Da nun 16 Theile Sauerstoff mit 2 Theilen Wasserstoff verbunden sind, so besteht das Molecül Wasser aus 2 Atomen H und 1 Atom O:

1	Atom	Sauerstoff	O	= 16
2	„	Wasserstoff	H_2	= 2
1	Molecül	Wasser	H_2O	= 18.

Nachdem wir so die Molecularformel des Wassers und das Atomgewicht des Sauerstoffs abgeleitet haben, machen wir folgende Schlussfolgerungen. 16 Gewichtstheile Sauerstoff erfüllen dasselbe Volum wie 1 Gewichtstheil Wasserstoff, demnach müssen bei der Wasserbildung *1 Volum* Sauerstoff sich mit *2 Volumen* Wasserstoff vereinigen. In gleichen Volumen sind gleich viel Molecüle enthalten: n Molecüle Sauerstoff (O_2) verbinden sich daher mit 2n Molecülen Wasserstoff (H_2); dieselben geben 2n Molecüle Wasser, mithin *2 Volume* Wasserdampf:

$$\underset{1\ \text{Volum}}{nH_2} + \underset{1\ \text{Volum}}{nH_2} + \underset{1\ \text{Volum}}{nO_2} = \underset{1\ \text{Volum}}{nH_2O} + \underset{1\ \text{Volum}}{nH_2O}$$

Demnach condensiren sich 2 Volume Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff bei ihrer Verbindung zu 2 Volumen Wasserdampf. Umgekehrt wird aus diesen Volumverhältnissen bewiesen, dass das Molecül Sauerstoff aus 2 Atomen besteht (vgl. Seite 56). Ferner: 1 Molecül Wasser ($H_2O = 18$) wiegt 9mal soviel als 1 Molecül Wasserstoff ($H_2 = 2$); das specifische Gewicht des Wasserdampfes auf H = 1 bezogen beträgt daher $9 = \frac{18}{2}$.

Alle diese Schlüsse werden durch den Versuch bestätigt.

1) Die Dampfdichte des Wassers ist empirisch = 9 (Wasserstoff = 1) gefunden worden; auf Luft = 1 bezogen beträgt sie daher $\frac{9}{14,46} = 0,6234$.

2) Zersetzt man Wasser durch den galvanischen Strom im Voltameter oder geeigneter im Hofmannschen Apparat

(Fig. 21 Seite 52), so findet man, dass das Volum des ausgeschiedenen Wasserstoffs doppelt so gross ist, als das des Sauerstoffs. Dasselbe lässt sich auch synthetisch nachweisen. Man führt in eine mit Quecksilber gefüllte Eudiometerröhre (siehe Luft) 1 Volum Sauerstoff und 2 Volume Wasserstoff ein, und lässt durch das Gemenge einen electrischen Funken durchschlagen. Dadurch vereinigen sich beide Gase, indem sie eine geringe Menge flüssigen Wassers bilden: alles Gas ist verschwunden und die Eudiometerröhre füllt sich ganz mit Quecksilber. An Stelle des Eudiometers lässt sich zu diesem Versuche (wie auch zu vielen andern) sehr geeignet folgender Apparat anwenden (Fig. 32). Derselbe besteht aus einer U-förmigen Glasröhre, deren einer Schenkel oben offen und unten mit einer Abflussröhre versehen ist. Der andere Schenkel stellt wesentlich ein Eudiometer vor; derselbe ist in Cubikcentimeter getheilt, enthält am obern Ende zwei eingeschmolzene Platindrähte und ist mit einem Hahn versehen, um die Gase auslassen und prüfen zu können. Man füllt nun die Röhre bis zum Hahne mit Quecksilber und führt in den Eudiometerschenkel 1 Volum Sauerstoff und 2 Volume Wasserstoff ein. Die seitliche Abflussröhre dient dazu, um durch Abfliessenlassen von Quecksilber bis zum gleichen Niveau in beiden Schenkeln die Gase stets unter demselben Atmosphärendruck messen und daher ihre Volume leicht vergleichen zu können.

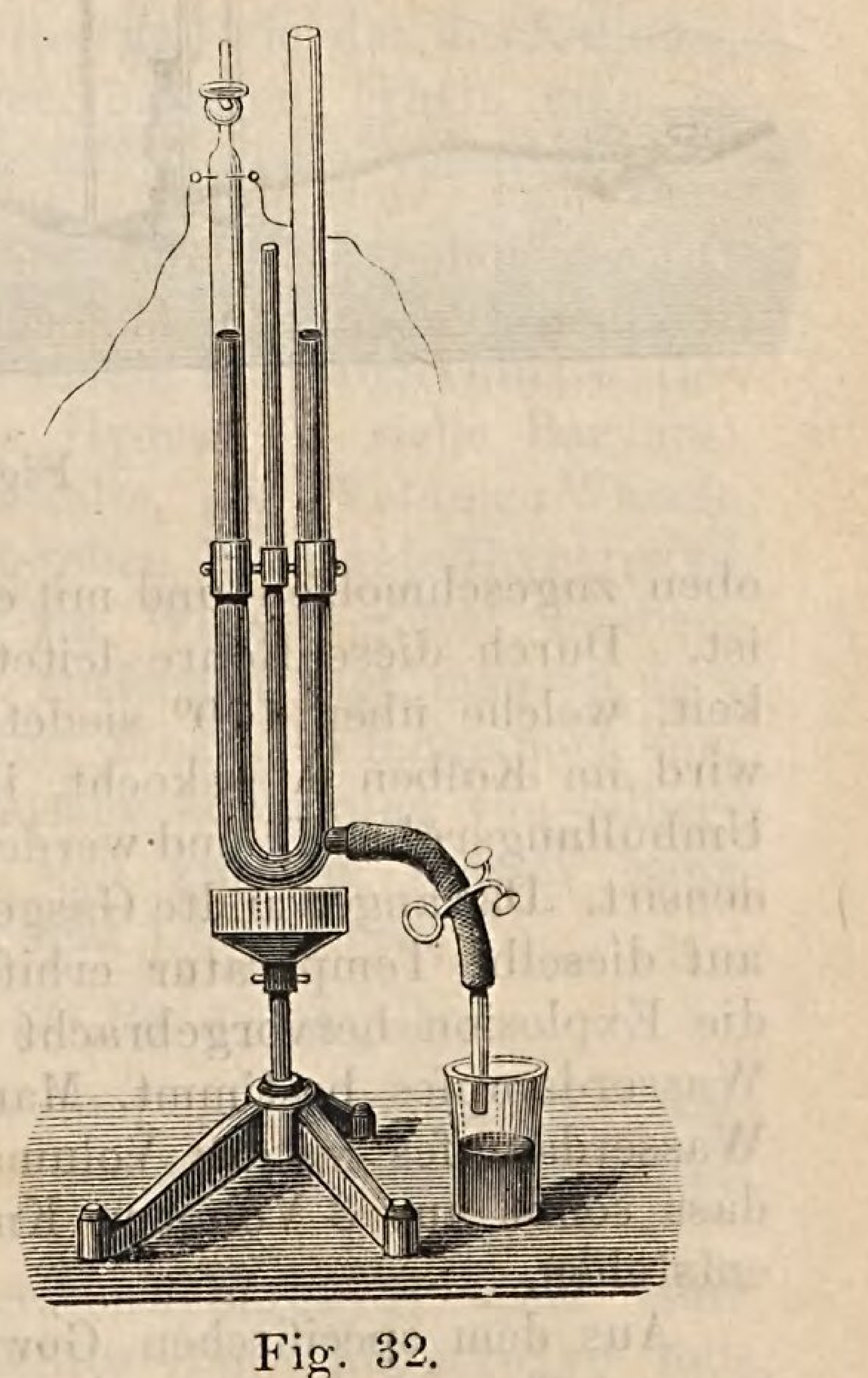


Fig. 32.

3) Um das Volum des gebildeten Wassers in Dampfform zu bestimmen, braucht man nur nach der Explosion das gebildete Wasser durch

Erhitzen in Dampfform überzuführen. Es dient dazu folgender Apparat (Fig. 33). Derselbe ist im Wesentlichen der schon in Fig. 32 abgebildete Apparat, dessen Eudiometerschenkel

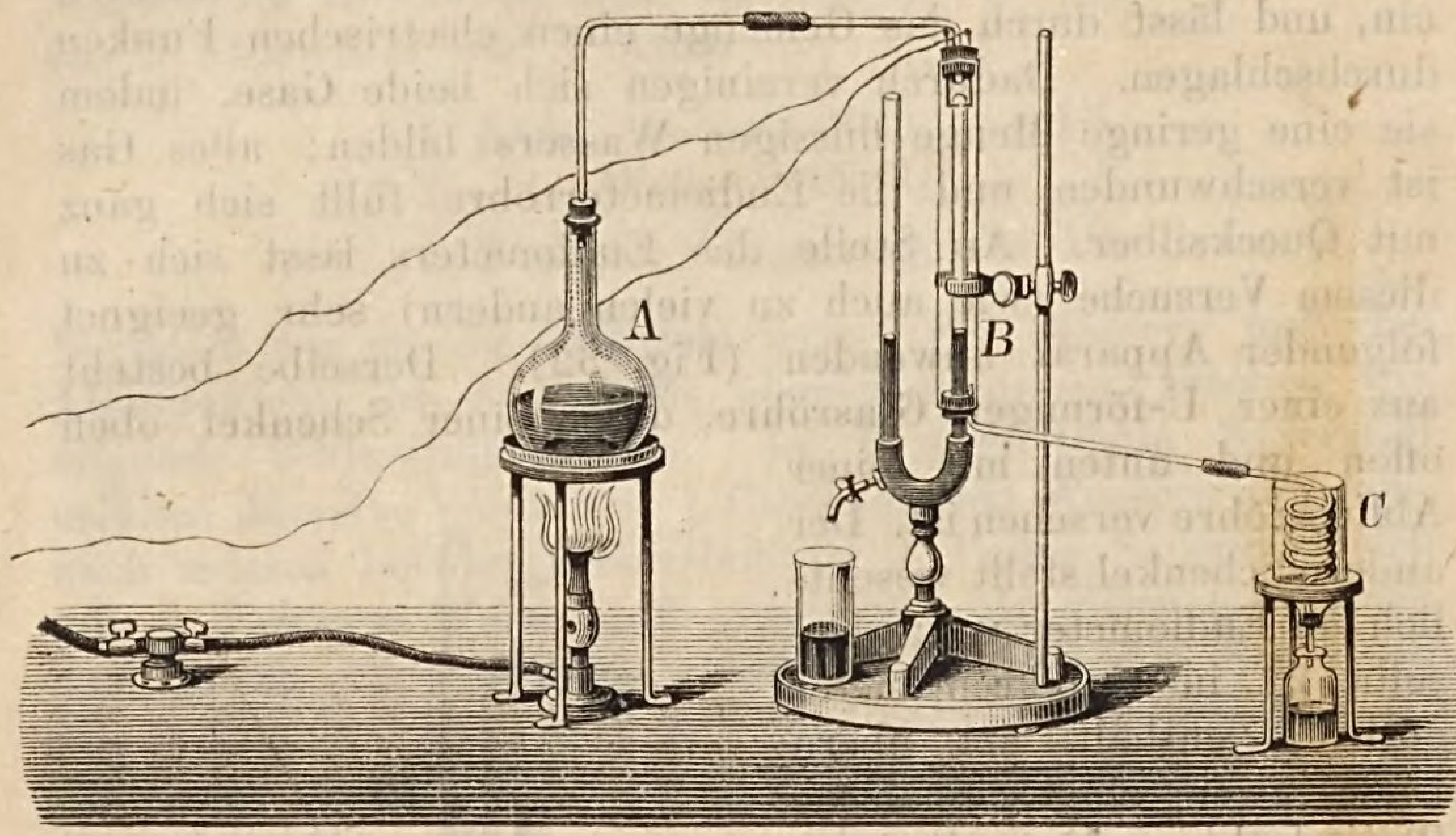


Fig. 33.

oben zugeschmolzen und mit einer weitern Glasröhre umgeben ist. Durch diese Röhre leitet man die Dämpfe einer Flüssigkeit, welche über 100^0 siedet (etwa Anilin). Die Flüssigkeit wird im Kolben A gekocht, ihre Dämpfe durchstreichen die Umhüllungsröhre B und werden in dem Schlangenrohr C condensirt. Das angewandte Gasgemenge von H und O wird zuerst auf dieselbe Temperatur erhitzt, sein Volum abgelesen, dann die Explosion hervorgebracht und das Volum des gebildeten Wasserdampfes bestimmt. Man findet so, dass das Volum des Wasserdampfes $^2/_3$ des Volums des Gasgemenges beträgt, — dass somit aus 3 Volumen Knallgas 2 Volumen Wasserdampf entstehen.

Aus dem specifischen Gewicht des Wasserstoffs und des Sauerstoffs und den Volumverhältnissen, nach welchen sie sich verbinden, lässt sich leicht die Gewichtszusammensetzung des Wassers ableiten:

1	Volum Sauerstoff	wiegt	16	Gew.	Th.
2	„ Wasserstoff	„	2	„	„
	das gebildete Wasser	„	18	„	„

18 Theile Wasser enthalten daher 16 Th. Sauerstoff und 2 Theile Wasserstoff, oder in 100 Theilen sind enthalten 88,88 Th. Sauerstoff und 11,12 Th. Wasserstoff.

2. Wasserstoffhyperoxyd.

$H_2O_2 = 34.$

Ausser dem Wasser bildet der Sauerstoff noch eine andere Verbindung mit Wasserstoff, welche Wasserstoffhyperoxyd genannt wird. Es bildet sich bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf einige Hyperoxyde, wie das des Kaliums, Calciums und Baryums. Am geeignetesten erhält man es durch Einwirkung von Salzsäure auf Baryumhyperoxyd:

$$\underset{\text{Baryumhyperoxyd}}{BaO_2} + 2HCl = \underset{\text{Chlorbaryum.}}{BaCl_2} + H_2O_2$$

Man trägt mit etwas Wasser zu einem Brei angerührtes Baryumhyperoxyd (oder besser das Hydrat — siehe Baryum) in kleinen Portionen allmählig in kalte, mit 3 Volumen Wasser verdünnte Salzsäure ein. Es entstehen Wasserstoffhyperoxyd und Chlorbaryum, welche beide im Wasser gelöst bleiben. Um letzteres aus der Lösung zu entfernen fügt man zu derselben eine Lösung von Silbersulfat hinzu, so lange noch eine Fällung stattfindet. Durch die Zusammenwirkung von Silbersulfat und Chlorbaryum bilden sich zwei in Wasser ganz unlösliche Körper, Baryumsulfat und Chlorsilber:

$$BaCl_2 + SO_4Ag_2 = SO_4Ba + 2AgCl.$$

Man filtrirt den Niederschlag ab und concentrirt die jetzt nur Wasserstoffhyperoxyd enthaltende wässerige Lösung unter der Luftpumpe.

Zur Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds kann man ebenfalls auf in Wasser vertheiltes Baryumhyperoxyd mit Kohlensäureanhydrid einwirken:

$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2O_2.$$

Man filtrirt das gebildete, in Wasser unlösliche Baryumcarbonat ab und concentrirt die Lösung.

Ausser nach diesen auf Zersetzung der Hyperoxyde beruhenden Methoden, bildet sich das Wasserstoffhyperoxyd noch vielfach auf andere Weise (obgleich in viel geringerer Menge). So entsteht es bei fast allen langsamen Oxydationen, bei denen auch Ozon gebildet wird. Diese gleichzeitige Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd und Ozon erklärt sich einigermassen aus der Zusammensetzung dieser Körper. Das Sauerstoffmolecül spaltet sich bei seiner chemichen Einwirkung in zwei Atome Sauerstoff: eins verbindet sich mit dem Wasser, das andere mit freiem Sauerstoff zu Ozon:

$$O_2 + H_2O + O_2 = H_2O_2 + O_3.$$

So wird bei der Oxydation von feuchtem Phosphor an der Luft der Sauerstoff ozonisirt, während im Wasser Wasserstoffhyperoxyd auftritt. Bringt man in eine Flasche etwas Wasser und Aether und senkt in dieselbe eine glühende Platinspirale, so fährt letztere zu glühen fort, indem die Aetherdämpfe langsam verbrennen; man findet dann in der Luft der Flasche Ozon — im Wasser dagegen Wasserstoffhyperoxyd. Schüttelt man Zinkfeile oder Zinkamalgam mit Wasser, so lässt sich in letzterem H_2O_2 nachweisen. Der durch Electrolyse erhaltene Sauerstoff ist ozonhaltig, während das Wasser etwas Hyperoxyd enthält.

Das unter der Luftpumpe soviel als möglich concentrirte Wasserstoffhyperoxyd stellt eine farblose syrupdicke Flüssigkeit dar, vom specifischen Gewicht 1,45, welche bei —30° C. noch nicht erstarrt; aus verdünntern Lösungen friert reines Wasser aus. Es hat einen bitterherben Geschmack, mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser und verdampft im luftleeren Raum.

In concentrirter Lösung ist das Wasserstoffhyperoxyd sehr unbeständig und zersetzt sich leicht unter Sauerstoffausscheidung; in verdünnter, etwas angesäuerter Lösung hält es sich länger. Die Zersetzung findet schon bei mittlerer Temperatur statt; durch Erhitzen kann sie bis zur Explosion gesteigert werden. In Folge dieser leichten Zersetzbarkeit wirkt das Wasserstoffhyperoxyd, da der Sauerstoff im *status nascendi* auftritt (Seite 57), stark oxydirend. So werden Selen, Chrom, Arsen in die entsprechenden Säuren verwandelt; Schwefelmetalle in schwefelsaure Salze (PbS in SO_4Pb) oxydirt; aus Bleiacetatlösung wird braunes Bleihyperoxyd gefällt. Die or-

ganischen Farbstoffe werden entfärbt, organische Gewebe zerstört. Es wirkt daher das Wasserstoffhyperoxyd ähnlich wie das Ozon; in beiden ist 1 Atom schwachgebundener Sauerstoff enthalten. Auf Jodkalium wirkt Wasserstoffhyperoxyd direct nicht ein, wohl aber wenn zu der Lösung etwas Eisenvitriol hinzugefügt wird; es scheidet sich dann Jod aus, welches Stärkekleister blau färbt.

In allen diesen Fällen wirkt das Wasserstoffhyperoxyd oxydirend. Einige Körper dagegen werden durch H_2O_2 reducirt, unter Ausscheidung von Sauerstoff; es sind das einige wenig beständige Oxyde, Hyperoxyde und die höchsten Sauerstoffverbindungen einiger Metalle. So werden Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Goldoxyd unter lebhafter Sauerstoffentwickelung zu den entsprechenden Metallen reducirt:

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2.$$

Bleihyperoxyd wird zu Bleioxyd:

$$PbO_2 + H_2O_2 = PbO + H_2O + O_2.$$

Die rothe Lösung des Kaliumhypermanganats (MnO_4K) wird bei Gegenwart von Säuren entfärbt und in Manganoxydulsalz übergeführt. Auf gleiche Weise werden Chromsäure und deren Salze in Chromoxyd verwandelt:

$$2CrO_3 + H_2O_2 = Cr_2O_3 + H_2O + O_2.$$

Aehnlich zersetzen sich Ozon und H_2O_2 zu Wasser und Sauerstoff:

$$O_3 + H_2O_2 = O_2 + H_2O + O_2.$$

Alle diese Reactionen kann man nur dadurch erklären, dass man annimmt, dass die Sauerstoffatome (wie auch die anderer Elemente) eine gewisse Affinität zu einander haben. Es lösen sich daher die mit andern Körpern schwach verbundenen Sauerstoffatome von ihnen ab, vereinigen sich untereinander und bilden freie Sauerstoffmolecüle OO. Es wird daher durch diese Reactionen der aus der Gasdichte abgeleitete Schluss bestätigt, dass die Molecüle der freien Elemente aus zwei (oder mehreren) Atomen bestehen.

Drittens endlich erleidet das Wasserstoffhyperoxyd durch viele Körper, namentlich wenn dieselben fein zertheilt sind, eine Zersetzung in Wasser und Sauerstoff, ohne dass diese

Körper selbst verändert werden. In dieser Art wirken Gold, Platin, Silber, Manganhyperoxyd, Kohle und andere. Derartige Wirkungen, bei denen einer der reagirenden Körper augenscheinlich keine Veränderung erleidet, hat man *katalytische* genannt. In vielen Fällen erklären sie sich durch die vorläufige Bildung von Zwischenprodukten, welche dann aufeinander einwirken. So kann man annehmen, dass bei der Einwirkung von Silber und Gold auf H_2O_2 zuerst Oxyde gebildet werden, welche dann durch H_2O_2 auf die oben erwähnte Weise reducirt werden.

Reactionen zur Nachweisung des Wasserstoffhyperoxyds. Jodkalium wird durch H_2O_2 nur langsam zersetzt; bei Gegenwart von Eisenvitriol jedoch scheidet sich sofort Jod aus, welches durch die Blaufärbung von Stärkekleister erkannt werden kann. Ebenso wird bei Gegenwart von Eisenvitriol Guajaktinctur sofort blau gefärbt, Indigolösung entfärbt. Am charakteristischsten für H_2O_2 ist folgende Reaction: man bringt zu einer Chromsäurelösung etwas H_2O_2, fügt Aether hinzu und schüttelt heftig durch; der oben aufschwimmende Aether färbt sich alsdann schön dunkelblau (vgl. Chromsäure).

Aus der Analyse des Wasserstoffhyperoxyds ergiebt sich, dass in demselben auf 1 Theil Wasserstoff 16 Theile Sauerstoff enthalten sind; seine einfachste Formel wäre daher HO. Die Schwerflüchtigkeit der Verbindung, wie auch die oben erwähnten Reactionen, lassen jedoch annehmen, dass das Molecül Wasserstoffhyperoxyd complicirter ist und durch die Formel H_2O_2 ausgedrückt wird. Man nimmt an, dass das Hyperoxyd aus zwei mit einander verbundenen Gruppen OH, welche man *Hydroxylgruppen* nennt, besteht.

2. Schwefel.

$S = 32$ $S = 64$ (über 1000° C.) $S_6 = 192$ (bei 500° C.)

Der Schwefel ist sowohl im freien Zustande als auch namentlich in Verbindungen in der Natur sehr verbreitet. Der freie Schwefel kommt in vulcanischen Gegenden vor, namentlich in Sicilien, wo er grosse Ablagerungen bildet, die

mit Gyps, Kalkstein und Mergel gemengt sind. Die Verbindungen des Schwefels mit Metallen heissen Kiese, Blenden und Glanze. In Verbindung mit Sauerstoff und Kalk bildet der Schwefel als schwefelsaurer Kalk den weit verbreiteten Gyps. Ferner findet er sich in vielen organischen Substanzen.

Zur Gewinnung des Schwefels wird der natürliche Schwefel in Silicien in grossen Haufen, die mit Erde bedeckt werden, ausgeschmolzen, oder auch aus thönernen Retorten destillirt. Dieser verkäufliche Rohschwefel wird zur Reinigung auf Fabriken nochmals aus gusseisernen Retorten destillirt und der geschmolzene Schefel in cylindrische Formen gegossen — Stangenschwefel. Kühlt man bei der Destillation die Schwefeldämpfe rasch ab (was in der Art geschieht, dass man sie in eine gemauerte Kammer leitet, durch welche kalte Luft streicht), so verdichten sie sich zu einem feinen gelben Pulver, das Schwefelblume (Flores sulfuris) genannt wird.

Auch aus dem sehr verbreiteten Schwefelkies (FeS_2) kann der Schwefel durch Erhitzen gewonnen werden.

Der freie Schwefel bildet mehrere allotropische Modificationen (vgl. Seite 67):

1) Der gewöhnliche oder octaëdrische oder rhombische Schwefel kommt in der Natur in schön ausgebildeten rhombischen Octaëdern krystallisirt vor. Es ist blassgelb, hart und sehr spröde; beim Reiben wird er negativ electrisch. Specifisches Gewicht = 2,05. In Alkohol und Aether ist er schwierig löslich; ziemlich leicht in Kohlenwasserstoffen und ätherischen Oelen. Als bestes Lösungsmittel dienen Schwefelchlorür (S_2Cl_2) und Schwefelkohlenstoff (CS_2); von letzterem lösen 100 Theile bei 22° C. 46 Theile Schwefel. Beim langsamen Verdunsten der Lösungen krystallisirt der Schwefel in durchsichtigen, glänzenden rhombischen Octaëdern, wie der natürlich vorkommende. Er schmilzt bei 111°,5 C. zu einer gelben beweglichen Flüssigkeit, welche bei höherem Erwärmen dunkel und dick, und bei 250° so zähe wird, dass sie nicht mehr aus dem Gefässe sich ausgiessen lässt. Ueber 300° wird der Schwefel wieder dünnflüssig, siedet bei 440° C. und verwandelt sich in einen orange-gelben Dampf.

2) Der prismatische oder monoklinische Schwefel bildet sich aus dem rhombischen, wenn man letzteren bis zu seiner Schmelztemperatur erhitzt. Geschmolzener Schwefel erstarrt gewöhnlich monoklinisch (aus überschmolzenem Schwefel krystallisiren bei 90° rhombische Krystalle). Am Besten erhält man die monoklinen Krystalle auf folgende Weise. Man schmilzt Schwefel in einem thönernen Tiegel, lässt ihn langsam erkalten bis sich eine Kruste gebildet, stösst dann die Kruste durch und giesst den flüssig gebliebenen Schwefel aus. Man findet alsdann die Wände des Tiegels mit langen, etwas biegsamen, durchsichtigen, bräunlich gelben Nadeln oder Prismen des monoklinischen Systems bedeckt. Dieselben monoklinen Krystalle erhält man, wenn man eine gesättigte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff in einer Glasröhre einschmilzt, dieselbe auf 100° C. erhitzt und dann allmählich erkalten lässt; es scheiden sich dann zuerst monokline Prismen, später bei niedrigerer Temperatur rhombische Octaëder aus. Die aus der Lösung ausgeschiedenen monoklinen Krystalle sind fast farblos und ganz durchsichtig.

Der monokline Schwefel hat ein geringeres specifisches Gewicht (= 1,96) und schmilzt erst bei 120°. Er löst sich in denselben Lösungsmitteln, wie der rhombische Schwefel. Die monokline Modification ist wenig beständig: die durchsichtigen Prismen und Nadeln werden bei gewöhnlicher Temperatur undurchsichtig blassgelb und specifisch schwerer (wobei sie Wärme ausscheiden) und gehen in ein Aggregat von Octaëdern der rhombischen Modification über, welches die äussere Form der Prismen beibehält. Aehnlich verhält sich der Stangenschwefel: die frisch gegossenen Stangen bestehen aus monoklinischen Säulen, gehen aber mit der Zeit, indem sie ihr specifisches Gewicht ändern, in die rhombische Modification über.

3) Der weiche, plastische Schwefel scheint aus zwei Modificationen zu bestehen. Man erhält ihn, wenn man Schwefel über 300° schmilzt und in einem dünnen Strahle in kaltes Wasser giesst, als eine weiche, plastische Masse von gelbbrauner Farbe. Nach einigen Tagen erhärtet er, indem er sich in rhombischen Schwefel verwandelt. Bei 95° geht die Umwandlung momentan vor sich, unter beträchtlicher Wärme-

entwickelung. Behandelt man den plastischen Schwefel mit Schwefelkohlenstoff, so löst er sich nur theilweise; es hinterbleibt ein amorphes Pulver, welches in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist — amorpher unlöslicher Schwefel. Derselbe entsteht auch durch Einwirkung von Licht auf gelösten oder geschmolzenen Schwefel; ebenfalls beim Zersetzen der Halogenverbindungen des Schwefels mit Wasser. Die durch rasches Abkühlen von Schwefeldämpfen erhaltenen Schwefelblumen sind ebenfalls grösstentheils in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Auf 100° C. erhitzt geht der amorphe unlösliche Schwefel wieder in gewöhnlichen über.

Giesst man zu einer Lösung von Mehrfach-Schwefelkalium oder -Calcium Salzsäure, so scheidet sich Schwefel als feines weisses Pulver aus, welches Schwefelmilch (Lac sulfuris) genannt wird:

$$K_2S_5 + 2HCl = 2KCl + H_2S + 4S.$$

Dasselbe ist amorph, in Schwefelkohlenstoff löslich und geht allmählich in rhombischen Schwefel über.

Die Existenz dieser verschiedenen Modificationen des Schwefels kann man nur, ähnlich wie beim Ozon, dadurch erklären, dass man annimmt, ihre Molecüle beständen aus einer verschiedenen Zahl Atome. Diese Annahme wird durch das Verhalten des Schwefeldampfes bestätigt. Die Dampfdichte des Schwefels ist bei 500° C. = 96 (H = 1) gefunden worden. Mit Zunahme der Temperatur, von 700° an, nimmt die Dampfdichte stetig ab, wird erst bei 1000° constant und beträgt dann 32; das Moleculargewicht beträgt daher 64. Da nun das Atomgewicht des Schwefels (wie wir sehen werden) = 32 ist, so folgt daraus, dass bei 1000° C. die Molecüle Schwefel aus 2 Atomen bestehen ($S_2 = 64 = 2 \times 32$). Bei 500° C. aber, wo die Dampfdichte = 96, das Moleculargewicht daher = 192, besteht das Molecül Schwefel aus 6 Atomen ($S_6 = 6 \times 32 = 192$). Demnach werden die 6-atomigen Schwefelmolecüle bei weiterem Erhitzen dissociirt (vgl. Seite 74) und zerfallen in normale 2-atomige Molecüle; die Dissociation beginnt bei 700° und ist bei 1000° vollständig. Da somit die

Schwefelmolecüle in Dampfform bei sehr hoher Temperatur aus 2, bei niedriger Temperatur aus 6 Atomen bestehen, so können wir annehmen, dass im flüssigen und festen Zustande die Molecüle noch complicirter sind, und dass die verschiedenen allotropischen Modificationen des Schwefels durch die Menge der in den Molecülen enthaltenen Atome bedingt werden. Aehnlich wie der Schwefel kommen auch die anderen festen Metalloide, z. B. Selen, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff, Silicium, in verschiedenen Modificationen vor. Wir haben bis jetzt kein Mittel, die Moleculargrösse der Elemente in flüssigem und festem Zustande zu bestimmen; es spricht aber vieles dafür, dass diese Elemente im freien Zustande aus complexen Atomgruppen bestehen.

Chemische Eigenschaften. Seinem chemischen Verhalten nach ist der Schwefel dem Sauerstoff sehr ähnlich und haben seine Verbindungen dieselbe Constitution wie die entsprechenden Oxyde. Er verbindet sich direct mit den meisten Elementen. An der Luft auf 260^0 erhitzt, entzündet er sich und verbrennt mit leichtschwacher, bläulicher Flamme zu gasförmigem Schwefeldioxyd (SO_2). Fast alle Metalle verbinden sich direct mit Schwefel zu Schwefelmetallen oder Sulfiden. Reibt man Quecksilber mit Schwefelblumen und Wasser zusammen, so erhält man schwarzes Schwefelquecksilber. Ein feuchtes Gemenge von Eisenfeile und Schwefel erglüht nach einiger Zeit. Kupfer und Eisen verbrennen in Schwefeldampf. Die Schwefelverbindungen sind den Sauerstoffverbindungen sehr ähnlich, zeigen anologe Reactionen und besitzen meistens eine ähnliche Zusammensetzung, wie aus folgenden Formeln ersichtlich:

H_2O	Wasser	H_2S	Schwefelwasserstoff
KOH	Kaliumhydrat	KSH	Kaliumsulfhydrat
BaO	Baryumoxyd	BaS	Baryumsulfid
CO_2	Kohlendioxyd	CS_2	Schwefelkohlenstoff
CO_3K_2	Kaliumcarbonat	CS_3K_2	Kaliumsulfcarbonat.

Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff.

1. Schwefelwasserstoff.

$H_2S = 34$. Gasdichte $= 17$.

Der Schwefelwasserstoff kommt in der Natur hauptsächlich in vulcanischen Gasen und in den sogenannten Schwefelwässern vor. Er bildet sich stets bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Substanzen (in Kloaken, Aborten), wie auch durch Reduction der schwefelsauren Alkalien durch sich zersetzende Kohlenstoffverbindungen.

Direct aus seinen Bestandtheilen bildet sich der Schwefelwasserstoff, obgleich in geringer Menge, wenn Wasserstoffgas durch siedenden Schwefel geleitet wird, oder wenn man Schwefeldämpfe mit Wasserstoff über auf 500° C. erhitzte poröse Körper (wie Bimstein, Ziegel) leitet. Verschiedene Schwefelmetalle werden beim Glühen in einem Strome Wasserstoff unter Schwefelwasserstoffbildung reducirt:

$$Ag_2S + H_2 = 2Ag + H_2S.$$

Zur Darstellung von Schwefelwasserstoff lässt man Säuren auf Schwefelmetalle einwirken. Gewöhnlich nimmt man Schwefeleisen und mit Wasser verdünnte Schwefelsäure, wobei die Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet:

$$\underset{\text{Schwefel-eisen}}{FeS} + \underset{\text{Schwefel-säure}}{SO_4H_2} = \underset{\text{Eisen-sulfat.}}{SO_4Fe} + H_2S$$

Die Operation wird gewöhnlich im Kipp'schen Apparate (Seite 17) oder in dem Fig. 4 abgebildeten ausgeführt.

Der so erhaltene Schwefelwasserstoff enthält gewöhnlich auch Wasserstoff beigemengt, in Folge eines Gehaltes von metallischem Eisen im Schwefeleisen. Ganz reinen Schwefelwasserstoff gewinnt man durch Erhitzen von Schwefelantimon mit Salzsäure:

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S.$$

Eigenschaften. Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes Gas; in grösserer Menge eingeathmet wirkt es betäubend und ist sehr giftig. Es verdichtet sich bei mittlerer Temperatur unter dem Druck von

14 Atmosphären (unter gewöhnlichem Druck bei — 74°) zu einer farblosen Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,9, welche bei — 85° C. zu einer weissen kystallinischen Masse erstarrt. Seine Gasdichte beträgt 17 (H = 1), oder 1,177 (Luft = 1). Wasser löst sein 3—4faches Volum des Gases; die Lösung besitzt alle Eigenschaften des gasförmigen Schwefelwasserstoffs und wird Schwefelwasserstoff-Wasser genannt.

An der Luft entzündet, brennt das Gas mit bläulicher Flamme, indem Wasser und Schwefeldioxyd gebildet werden:

$$H_2S + 3O = H_2O + SO_2.$$

Bei ungenügendem Luftzutritt, oder wenn man die Flamme durch Einführung eines kalten Körpers abkühlt, verbrennt nur der Wasserstoff, während sich Schwefel im freien Zustande ausscheidet. In wässeriger Lösung zersetzt sich der Schwefelwasserstoff durch den Sauerstoff der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich Schwefel als feines Pulver abscheidet:

$$H_2S + O = H_2O + S.$$

Das Schwefelwasserstoff-Wasser trübt sich daher beim Stehen an der Luft.

Aehnlich wie der Sauerstoff wirken auch die Halogene; es bilden sich Halogenwasserstoffe unter Ausscheidung von Schwefel:

$$H_2S + J_2 = 2HJ + S.$$

Es dient diese Reaction zur Darstellung von Jodwasserstoff (Seite 40).

In Folge seiner grossen Affinität zum Sauerstoff, entzieht der Schwefelwasserstoff letzteren vielen sauerstoffreichen Verbindungen und wirkt daher als Reductionsmittel (Seite 63). So werden Chromsäure, Mangansäure, Salpetersäure zu niedrigeren Oxydationsstufen reducirt. Giesst man in ein Gefäss mit trockenem H_2S etwas rauchende Salpetersäure, so entzündet sich das Gemenge mit schwacher Explosion.

Der Schwefelwasserstoff hat schwach saure Eigenschaften; er röthet blaues Lackmuspapier, bildet mit den Basen salzartige Verbindungen und wird daher auch Schwefelwasserstoff-

säure genannt. Fast alle Metalle scheiden aus ihm Wasserstoff aus unter Bildung von Metallsulfiden:

$$Pb + H_2S = PbS + H_2.$$

Mit den Oxyden und Hydroxyden der Metalle bildet der H_2S Metallsulfide und Metallhydrosulfide (Sulfhydrate):

$$KOH + H_2S = \underset{\text{Kalium-hydrosulfid}}{KSH} + H_2O$$

$$CaO + H_2S = \underset{\text{Calcium-sulfid.}}{CaS} + H_2O$$

Man kann daher die Schwefelmetalle, ähnlich wie die Halogenmetalle, als Salze der Schwefelwasserstoffsäure betrachten. Die Schwefelverbindungen fast aller Schwermetalle sind in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich; sie werden daher aus den Lösungen der Metallsalze durch H_2S gefällt:

$$\underset{\text{Kupfer-sulfat}}{SO_4Cu} + H_2S = \underset{\text{Kupfer-sulfid}}{CuS} + \underset{\text{Schwefel-säure.}}{SO_4H_2}$$

Die erhaltenen Niederschläge sind verschiedenartig gefärbt (Schwefelkupfer — schwarz, Schwefelcadmium — gelb, Schwefelantimon — orange) und dienen daher zur Charakterisirung und Erkennung der entsprechenden Metalle. Mit Bleisalzlösung getränktes Papier wird durch H_2S sofort geschwärzt, unter Bildung von schwarzem Schwefelblei — empfindliche Reaction auf Schwefelwasserstoff.

M o l e c u l a r f o r m e l d e s S c h w e f e l w a s s e r s t o f f s; A t o m g e w i c h t d e s S c h w e f e l s. Die Analyse des Schwefelwasserstoffs ergiebt, dass derselbe aus 1 Theil Wasserstoff und 16 Theilen Schwefel besteht. Wäre die Molecularformel des Schwefelwasserstoffs HS, so wäre das Atomgewicht des Schwefels = 16 (vgl. Seite 77). Die grosse Analogie der Schwefelverbindungen mit den Sauerstoffverbindungen (Seite 83) lässt indessen für erstere ähnliche Formeln annehmen wie für letztere. Die Molecularformel des Schwefelwasserstoffs wäre daher H_2S und das Atomgewicht des Schwefels = 32. Diese Annahme wird durch die Dampfdichte des Schwefels bestätigt; dieselbe beträgt bei 1000° C. 32 (H = 1) (Seite 87), daher das Atomgewicht des Schwefels (unter der Annahme, dass das Molecül aus 2 Atomen besteht — vgl. Seite 77) ebenfalls 32.

Aus der Formel $H_2S = 34$ schliessen wir, dass die Gasdichte des Schwefelwasserstoffs $= 17 \left(= \frac{34}{2}\right)$ ist, — was durch den directen Versuch bestätigt wird; ferner, dass in 2 Volumen H_2S 2 Volume Wasserstoff enthalten. Der letztere Schluss wird durch folgenden Versuch bestätigt. In eine gebogene, mit Quecksilber gefüllte Glasröhre (Fig. 34) bringt man trockenes H_2S-Gas, führt dann in die Krümmung der Röhre ein Stückchen metallisches Zinn ein und erhitzt mit einer Lampe. Der Schwefel des Schwefelwasserstoffs verbindet sich alsdann mit dem Zinn zu festem Schwefelzinn, während der Wasserstoff in freiem Zustande ausgeschieden wird; sein Volum ist genau gleich dem Volum des angewandten Schwefelwasserstoffs. Die mit dem Wasserstoff verbundene Schwefelmenge würde in Dampfform bei 1000° C. genau das halbe Volum des Wasserstoffs betragen, bei 500° aber, wo die Dampfdichte die dreifache ist, $^1/_6$ Volum des Wasserstoffs. 1 Volum H_2S besteht daher aus 1 Volum Wasserstoff und $^1/_6$ Volum Schwefeldampf (bei 500°), oder 2 Volum H_2S bestehen aus 2 Volum H und $^1/_3$ Volum Schwefeldampf.

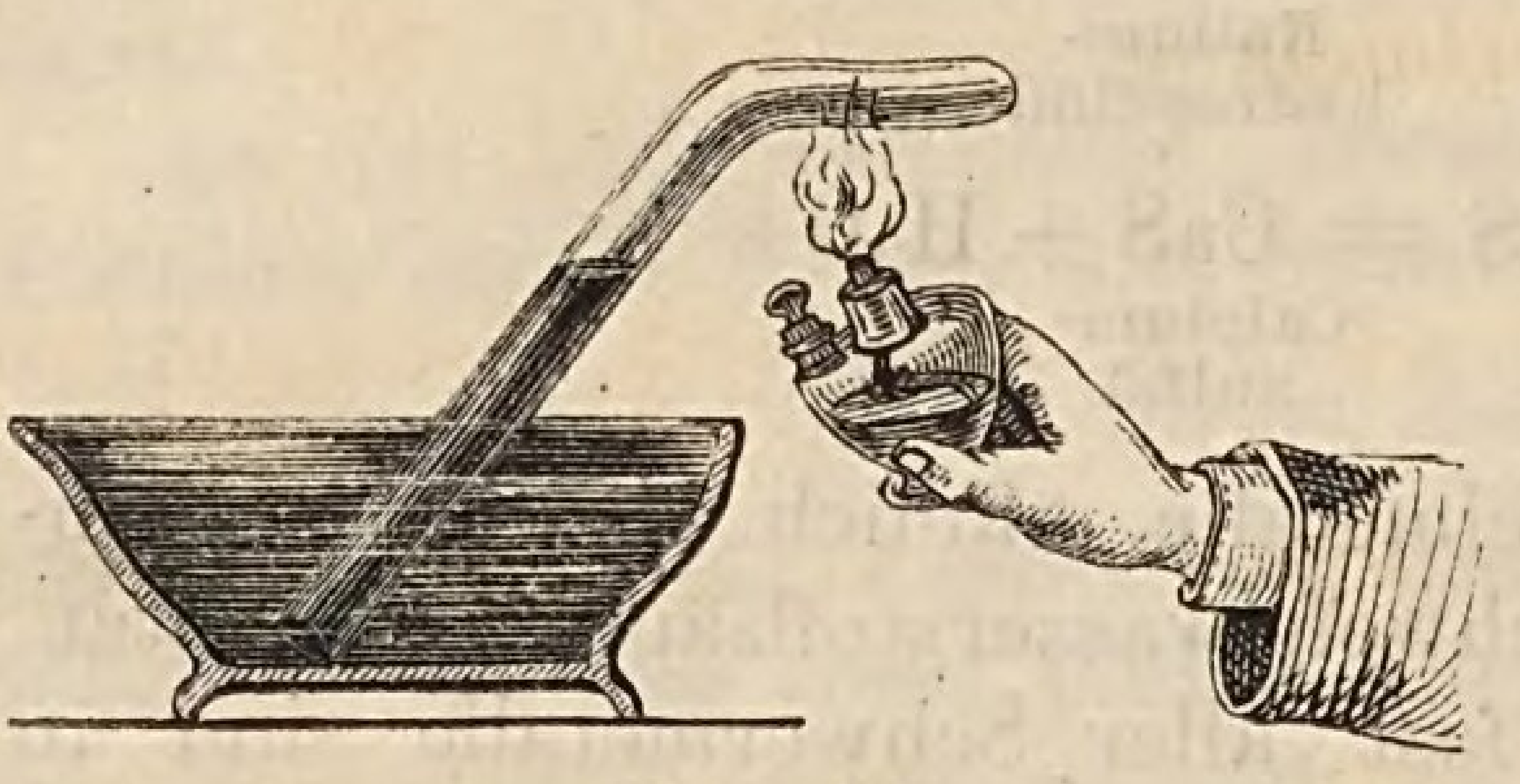


Fig. 34.

2. Wasserstoffhypersulfid.

Aehnlich wie bei der Einwirkung von Säuren auf einige Hyperoxyde Wasserstoffhyperoxyd (H_2O_2) erhalten wird (Seite 81), so bildet sich aus einigen Metallhypersulfiden Wasserstoffhypersulfid. Zur Darstellung nimmt man am Besten Calciumhypersulfid und giesst die wässerige Lösung desselben in wässerige Salzsäure:

$$CaS_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S_2.$$

Es scheidet sich eine gelbe, ölige, widrig riechende Flüssigkeit aus, die in Wasser unlöslich ist. Sie zersetzt sich allmählig bei mittlerer Temperatur, schneller beim Erwärmen, in Schwefelwasserstoff und freien Schwefel:

$$H_2S_2 = H_2S + S.$$

Gewöhnlich nimmt man an, dass das so erhaltene Wasserstoffhypersulfid analog dem Wasserstoffhyperoxyd ist, und

aus Wasserstoffdisulfid (H_2S_2) besteht, welches überschüssigen Schwefel gelöst enthält. Da jedoch das angewandte Calciumhypersulfid ein Gemenge von CaS_2, CaS_3 und CaS_5 darstellt, so ist es wahrscheinlich, dass die erhaltene ölige Flüssigkeit auch aus einem Gemenge von H_2S_2, H_2S_3 und H_2S_5 besteht. Wenigstens muss man schliessen, dass in dem Gemenge der Körper H_2S_3 enthalten, da derselbe mit Strychnin eine krystallinische Verbindung eingeht.

Verbindungen des Schwefels mit den Halogenen.

Der Schwefel bildet mit Chlor drei Verbindungen: SCl_2, SCl_4 und S_2Cl_2.

Zweifach-Chlorschwefel. SCl_2 oder Schwefeldichlorid wird erhalten, wenn man S_2Cl_2 in der Kälte mit Chlor sättigt:

$$S_2Cl_2 + Cl_2 = 2SCl_2;$$

das überschüssige Chlor entfernt man durch Durchleiten eines Stromes von Kohlensäuregas.

Es ist eine dunkelrothe Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 1,62. Sie kocht bei 64° C., unter theilweiser Zersetzung in S_2Cl_2 und Cl_2; die Dissociation beginnt schon bei mittlerer Temperatur.

Vierfach-Chlorschwefel. SCl_4 oder Schwefeltetrachlorid existirt nur bei Temperaturen unter 0° C. Es entsteht beim Sättigen von SCl_2 mit Chlor bei — 30° C. und zersetzt sich leicht in SCl_2 und Cl_2; die Dissociation beginnt bei — 20° und ist bei + 6° vollständig. Mit einigen Chloriden (z. B. $SnCl_4$, $AsCl_3$, $SbCl_3$) giebt es krystallinische Verbindungen.

Am beständigsten von den Chlorverbindungen des Schwefels ist der sogenannte

Halbchlorschwefel oder das **Schwefelchlorür**, S_2Cl_2. Man erhält diesen Körper, wenn man trockenes Chlorgas über geschmolzenen Schwefel leitet (Fig. 35). Das gebildete Schwefelchlorür destillirt über und condensirt sich in der Vorlage E; zur Reinigung wird das Product nochmals destillirt.

Das Schwefelchlorür ist eine rothgelbe Flüssigkeit, von scharfem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch, mit dem

specifischen Gewicht 1,68, welche bei 139° siedet. Seine Dampfdichte beträgt 67 ($H = 1$), ensprechend der Molecular-

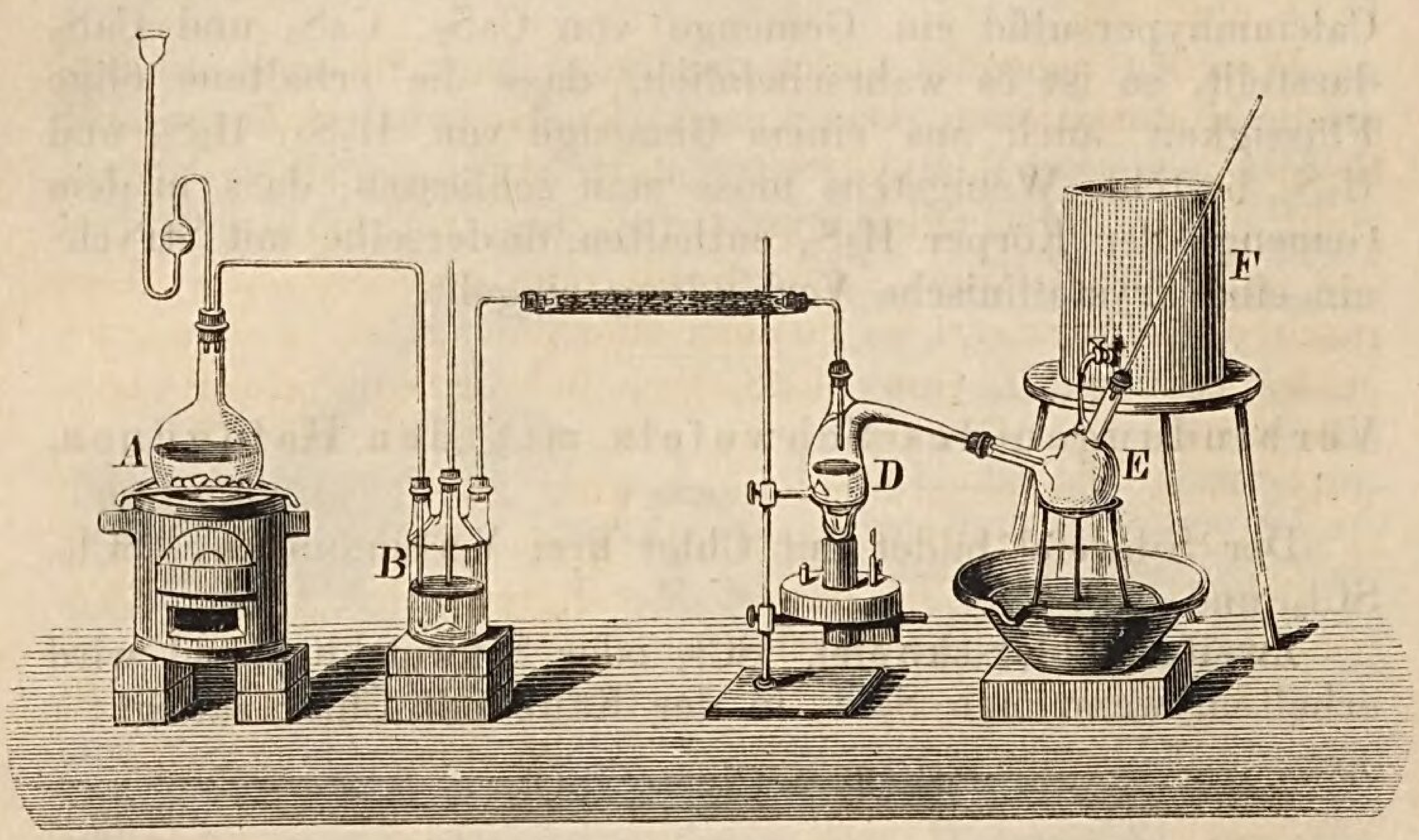


Fig. 35.

formel $S_2Cl_2 = 135$. Es raucht stark an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Schwefeldioxyd, Schwefel und Chlorwasserstoff:

$$2S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + 4HCl + 3S.$$

Das Schwefelchlorür löst leicht Schwefel auf und dient zum Vulcanisiren des Kautschuks.

Brom bildet mit Schwefel ähnliche Verbindungen wie das Chlor. Jod verbindet sich mit Schwefel bei schwachem Erwärmen zu Schwefeljodür S_2J_2.

3. Selen.

$Se = 79{,}5 \quad Se_2 = 159$ (bei 1400° C.).

Das Selen kommt in der Natur nur selten und in geringer Menge vor, hauptsächlich in einigen Schwefelkiesen (in Schweden und in Böhmen). Beim Rösten dieser Kiese zur Darstellung von Schwefelsäure setzt sich das Selen im Flugstaub

der Kanäle oder im Schlamme der Bleikammern ab (vgl. Schwefelsäure) und wurde darin von Berzelius im Jahre 1817 entdeckt.

Wie der Schwefel bildet das Selen verschiedene allotropische Modificationen. Das amorphe Selen, erhalten durch Reduction von Selendioxyd (SeO_2), mittelst Schwefeldioxyd (SO_2), stellt ein in Schwefelkohlenstoff lösliches, rothbraunes Pulver dar, vom specif. Gew. 4,26. Kühlt man geschmolzenes Selen rasch ab, so erstarrt es zu einer amorphen glasigen schwarzen Masse vom specif. Gew. 4,28, die in Schwefelkohlenstoff ebenfalls löslich ist. Erwärmt man amorphes Selen auf 97° C., so steigt seine Temperatur plötzlich über 200°; es verwandelt sich in eine krystallinische, dunkelgraue Masse vom specif. Gewicht 4,8. Dieselbe besitzt Metallglanz, leitet die Electricität und ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die nämliche krystallinische, unlösliche Modification erhält man durch langsames Abkühlen von geschmolzenem Selen.

Das Selen schmilzt bei 217°, siedet bei gegen 700°, indem es sich in dunkelgelben Dampf verwandelt. Die Dampfdichte nimmt mit steigender Temperatur beständig ab (ähnlich wie beim Schwefel) und wird erst bei 1400° constant. Sie beträgt alsdann 79,5; das Moleculargewicht ist daher 159, d. h. das Molecül Selen besteht bei 1400° aus 2 Atomen ($2 \times 79{,}5 = 159$).

Das Selen ist ein vollständiges Analogon des Schwefels. Es verbrennt an der Luft mit röthlich-blauer Flamme, unter Verbreitung eines eigenthümlichen, an Rettig erinnernden Geruchs, zu Selendioxyd SeO_2.

Selenwasserstoff, H_2Se, entsteht wie der Schwefelwasserstoff und ist ein farbloses, widrig riechendes Gas von giftiger Wirkung. Die wässerige Lösung trübt sich an der Luft unter Ausscheidung von freiem Selen.

Mit Chlor bildet das Selen die Verbindungen $SeCl_4$ und Se_2Cl_2, welche den Schwefelverbindungen ganz analog sind; $SeCl_4$ ist fest und sublimirt ohne Zersetzung.

4. Tellur.

Te = 128. *)

Das Tellur kommt nur selten vor, entweder gediegen oder in Verbindung mit Metallen — mit Gold und Silber im Schrifterz, mit Silber und Blei im Tellurblei — hauptsächlich in Siebenbürgen und am Altaigebirge.

Seinen physikalischen Eigenschaften nach ist das Tellur ein Metall. Es ist silberweiss, vollkommen metallglänzend und leitet die Electricität und Wärme. Es krystallisirt in Rhomboëdern von specif. Gewicht 6,25. Es schmilzt bei 500° und verdampft im Wasserstoffstrome. An der Luft erhitzt verbrennt es mit blaugrüner Flamme zu Tellurdioxyd (TeO_2).

Der Tellurwasserstoff H_2Te ist ein farbloses, sehr giftiges Gas von widrigem Geruch. Mit Chlor giebt das Tellur die Verbindungen $TeCl_2$ und $TeCl_4$; mit Brom $TeBr_2$ und $TeBr_4$.

Zusammenstellung der Elemente der Sauerstoffgruppe.

Die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur bilden eine natürliche Gruppe chemisch ähnlicher Körper. Namentlich ist die Aehnlichkeit der drei letzten Elemente eine sehr grosse, während der Sauerstoff, der das niedrigste Atomgewicht besitzt, etwas entfernter steht. Ein ähnliches Verhalten zeigt unter den Halogenen das Fluor, welches ebenfalls von seinen Analogen Chlor, Brom und Jod etwas abweicht. Wie letztere, zeigen auch die Elemente der Sauerstoffgruppe eine ihren Atomgewichten entsprechende Gradation in ihren Eigenschaften:

	O	S	Se	Te
Atomgew.	16	32	79,5	128.

*) Das Atomgewicht des Tellurs wird ziemlich alten Untersuchungen gemäss zu 128 angenommen; aus später darzulegenden theoretischen Betrachtungen ergiebt sich dasselbe zu ungefähr 125.

Mit dem Steigen des Atomgewichts findet gleichsam eine Condensation der Substanz statt; die Flüchtigkeit vermindert sich, während die specifischen Gewichte, die Schmelz- und Siedetemperaturen anwachsen, wie aus folgender Tabelle ersichtlich.

	Sauerstoff.	Schwefel.	Selen.	Tellur.
Specif. Gew.	—	1,95 u. 2,07	4,2 u. 4,8	6,2
Schmelzpunkt	—	111°,5	217°	500°
Siedepunkt	—	420°	700°	Weissgluth
Gasdichte	16	32	79,5	—

Der Sauerstoff ist ein nichtcoërcibles Gas, während die anderen Elemente bei gewöhnlicher Temperatur fest sind. Man muss hierbei aber in Betracht ziehen, dass die Elemente Schwefel, Selen und Tellur im freien Zustande wahrscheinlich aus grösseren Atomcomplexen bestehen (vgl. Seite 88).

Ferner geht mit steigendem Atomgewicht der metalloïde Charakter in einen mehr metallischen über. Das Tellur zeigt alle physikalischen Eigenschaften eines Metalles; auch das Selen besitzt in der krystallinischen Modification metallische Eigenschaften. Im chemischen Verhalten jedoch zeigt der metalloïde Charakter kaum eine Abänderung. Alle vier Elemente verbinden sich direct bei höherer Temperatur mit 2 Atomen Wasserstoff zu flüchtigen, gasförmigen Verbindungen, die säureartiger Natur sind; nur die Verbindung des Sauerstoffs, das Wasser, ist bei mittlerer Temperatur flüssig und zeigt neutrale Reaction. In der Glühhitze werden die Wasserstoffverbindungen in ihre Bestandtheile zerlegt. Die Affinität des Sauerstoffs zum Wasserstoff ist am grössten, daher werden H_2S, H_2Se und H_2Te in wässriger Lösung durch die Luft zersetzt. Für die anderen Elemente scheint die Affinität zum Wasserstoff, vom Schwefel zum Tellur hin etwas zuzunehmen.

Gruppe des Stickstoffs.

Zu dieser Gruppe gehören die Elemente: **Stickstoff**, **Phosphor**, **Arsen**, **Antimon** und **Wismuth**; letzteres besitzt schon einen entschieden metallischen Charakter. Mit 3 Atomen Wasserstoff bilden diese Elemente gasförmige Verbindungen.

1. Stickstoff.

$N = 14 \quad N_2 = 28.$

Der Stickstoff (Nitrogenium) findet sich im freien Zustande in der Luft, welche aus einem Gemenge von ungefähr $^4/_5$ Volumen Stickstoff und $^1/_5$ Volum Sauerstoff besteht. Im gebundenen Zustande ist er hauptsächlich in den Ammoniak- und Salpetersäureverbindungen, wie auch in vielen organischen Substanzen des Thierreichs enthalten.

Um den Stickstoff aus der atmosphärischen Luft abzuscheiden, muss man letzterer ihren zweiten Bestandtheil, den Sauerstoff, entziehen. Man erreicht das durch Einwirkung solcher Körper, welche Sauerstoff aufzunehmen vermögen, ohne auf den Stickstoff selbst einzuwirken. Am einfachsten geschieht es durch Verbrennen von Phosphor. In einem auf Wasser schwimmenden Porzellanschälchen entzündet man einige Stücke Phosphor und stürzt darüber eine Glasglocke (Fig. 36). Nach einiger Zeit, nachdem er allen Sauerstoff der Luft entzogen, hört der Phosphor zu brennen auf; das gebildete Phosphorpentoxyd löst sich im Wasser und das rückständige Gas besteht

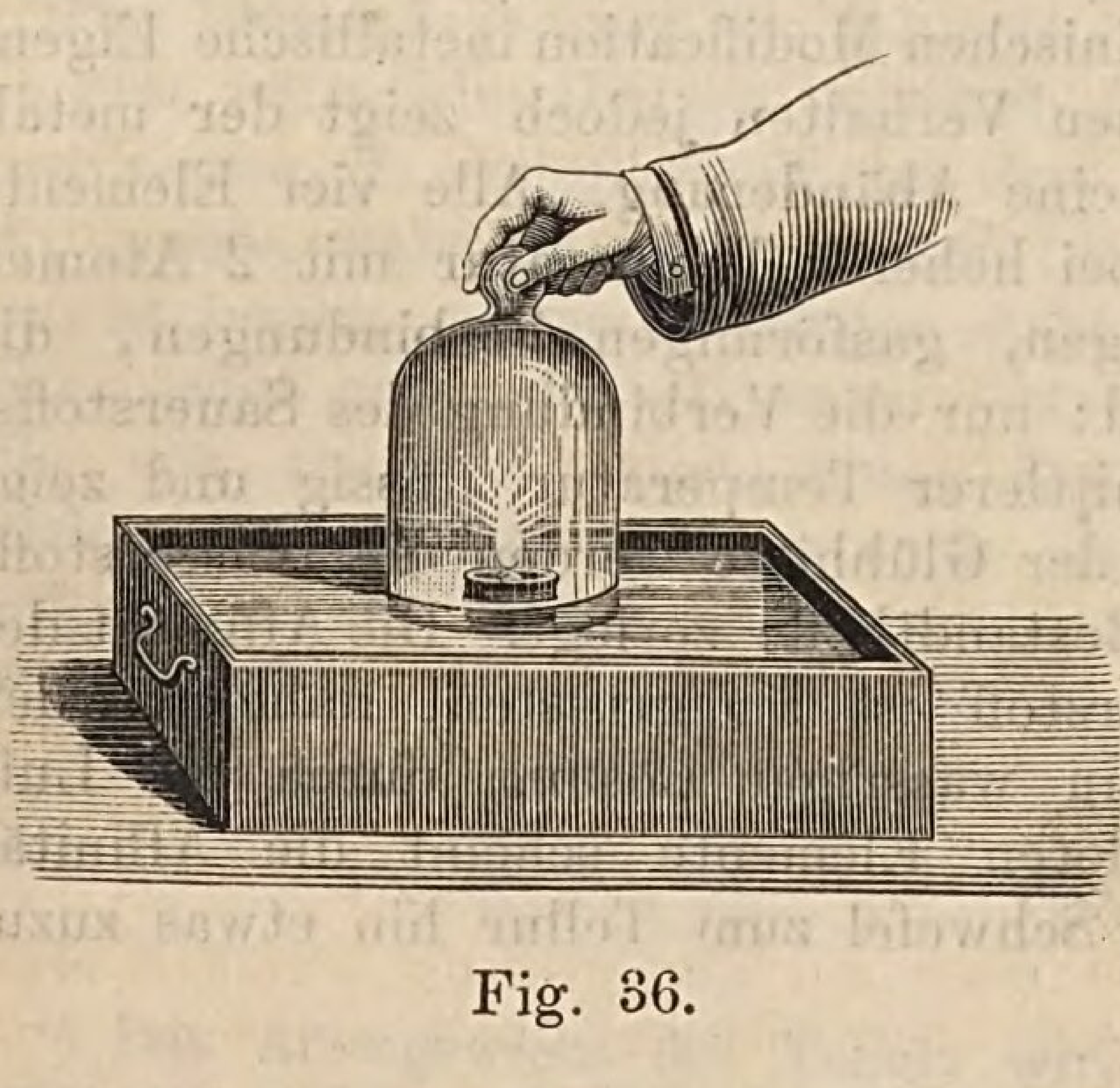


Fig. 36.

aus fast reinem Stickstoff; sein Volum beträgt etwa $^4/_5$ der angewandten Luft. Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man Luft durch eine glühende, mit Kupferspähnen gefüllte Röhre leitet; das Kupfer verbindet sich dann mit dem Sauerstoff und es entweicht reines Stickstoffgas. Auch bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich die Absorption des Sauerstoffs aus der Luft durch Einwirkung von Phosphor, Schwefelleber, einer Lösung von Pyrogallussäure und anderer Körper erreichen.

Ein sehr bequemes Verfahren zur directen Darstellung von Stickstoff ist folgendes. Man erhitzt Ammoniumnitrit (salpetrigsaures Ammonium) in einer kleinen gläsernen Retorte; hierbei zersetzt sich dies Salz direct in Wasser und Stickstoff:

$$\underset{\text{Ammoniumnitrit.}}{NO_2NH_4} = 2H_2O + N_2.$$

An Stelle des Ammoniumnitrits nimmt man bequemer ein Gemenge von Kaliumnitrit (NO_2K) und Salmiak (NH_4Cl); durch doppelte Zersetzung geben diese beiden Salze beim Erwärmen Chlorkalium und Ammoniumnitrit ($NO_2K + NH_4Cl = NO_2NH_4 + KCl$), welches sich weiter zersetzt.

Auch durch Einwirkung von Chlor auf wässerige Ammoniaklösung lässt sich Stickstoff darstellen. Das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Salzsäure, welche mit überschüssigem Ammoniak Salmiak bildet; der mit dem Wasserstoff verbunden gewesene Stickstoff wird in Freiheit gesetzt. Die Reaction wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl$$

$$\text{und} \quad 6HCl + 6NH_3 = \underset{\text{Salmiak.}}{6NH_4Cl}$$

Man führt die Operation in dem Figur 10, Seite 24 abgebildeten Apparate aus: Das im Kolben entwickelte Chlor wird durch eine Woulff'sche Waschflasche geleitet, welche Ammoniakwasser enthält; der ausgeschiedene Stickstoff wird über Wasser aufgefangen.

Bei dieser Operation muss mit der grössten Vorsicht darauf geachtet werden, dass kein überschüssiges Chlor eingeleitet werde, da sonst durch Einwirkung von Chlor auf Salmiak ein äusserst explodirbarer Körper (der Chlorstickstoff NCl_3) entsteht, welcher sich in Oeltröpfchen ausscheidet.

Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches bis jetzt nicht verdichtet werden konnte. Seine Gasdichte beträgt 14 (H = 1) oder 0,9713 (Luft = 1). Wasser löst davon etwa 2 Volumprocente. Der Stickstoff ist in seinem chemischen Verhalten äusserst indifferent, verbindet sich direct nur mit einigen wenigen Elementen und geht überhaupt nur schwierig in chemische Reactionen ein. Er unterhält weder das Brennen, noch das Athmen; eine brennende Kerze verlischt im Stickstoff, Thiere ersticken darin. Es beruht das aber nicht auf einer activen Wirkung des Stickstoffs, sondern nur auf der Abwesenheit von Sauerstoff, der zum Brennen und Athmen unentbehrlichen Substanz. Seine Anwesenheit in der Luft mässigt die stark oxydirende Eigenschaft des reinen Sauerstoffs.

Die atmosphärische Luft.

Die Luft, oder die den Erdball umgebende Gashülle, besteht hauptsächlich aus einem Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff; ausserdem enthält sie stets in geringer, wechselnder Menge Wasserdämpfe und Kohlensäuregas, und als zufällige Bestandtheile Spuren anderer Substanzen. Der Druck, welchen die Luft ausübt, wird durch die Quecksilbersäule gemessen, der sie das Gleichgewicht hält; die Höhe dieser Barometersäule beträgt auf dem Meeresspiegel bei 0° C. durchschnittlich 760 Millimeter. Da 1 Cubikcentimeter Quecksilber 13,596 Gramm wiegt, 76 Cubikcentimeter also 1033,7 Gramm, so bezeichnet letztere Zahl den Druck, welchen die Luftsäule auf 1 Quadratcentimeter der Erdoberfläche ausübt.

1 Cubikcentimeter Luft wiegt 0,001295 Gramm, 1000 Cubikcentimeter also, oder ein Liter, 1,295 Gramm. Da 1 Liter Wasser 1000 Gramm wiegt, so ist die Luft mithin 773 mal leichter als das Wasser. Die Luft ist 14,46 mal schwerer als das Wasserstoffgas. Die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe wurden früher auf Luft = 1 bezogen; auf H = 1 bezogen sind sie daher 14,46 mal grösser.

Anmerkung. Aus diesen Daten lässt sich leicht, mit Zuhülfenahme der aus den Moleculargewichten abzuleitenden specifischen Gewichte, das absolute Gewicht bestimmter Volume aller Gase berechnen — eine in der Praxis häufig zu lösende Aufgabe.

1 Liter Luft wiegt 1,295 Gr., 1 Liter Wasserstoff 0,0896 Gr. Um das Gewicht von 1 Liter irgend eines andern Gases oder Dampfes zu finden, muss man daher sein auf Luft = 1 bezogenes specifisches Gewicht mit 1,295, oder das auf Wasserstoff = 1 bezogene mit 0,0896 multipliciren.

Geschichtliches. Gleich dem Wasser und Feuer wurde die Luft in früheren Zeiten für einen einfachen Körper, ein Element, gehalten. Im Anfang des 17. Jahrhunderts wurde es bekannt, dass beim Verbrennen und Athmen im geschlossenen Raume ein Theil der Luft verschwindet und dass der übrig gebliebene Theil nicht mehr zur Unterhaltung des Verbrennungs- und Athmungsprocesses geeignet ist; letzteren Theil der Luft nannte man verdorbene Luft, ersteren — Feuerluft. In der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts fanden Scheele in Schweden und Priestley in England, dass, wenn man zu der sogenannten verdorbenen Luft (Stickstoff) eine gewisse Menge von dem Gase hinzufügt, welches durch Erhitzen von Quecksilberoxyd gewonnen wird (Sauerstoff), man ein Gemenge erhält, welches alle Eigenschaften der atmosphärischen Luft besitzt. Obgleich somit beide Bestandtheile der Luft getrennt erhalten waren, und durch deren Mengung wieder Luft regenerirt war, so herrschten doch damals in Betreff der Natur der beiden Bestandtheile, wie auch des Wesens des Verbrennungs- und Oxydationsprocesses durchaus falsche Ansichten. Man glaubte nämlich, dass Verbrennung und Oxydation Zersetzungsvorgänge wären; dass die brennbaren und oxydirbaren Körper eine besondere Substanz, Phlogiston genannt, in sich schlössen, welche beim Verbrennen und bei der Oxydation als Feuer und Wärme entweiche (Phlogistontheorie von Stahl 1723). Diese irrthümlichen Ansichten wurden von Lavoisier (im Jahre 1774) durch folgenden, die Zusamensetzung der Luft betreffenden, berühmten Versuch aufgeklärt und berichtigt. Lavoisier füllte einen Glasballon mit langem, zweimal umgebogenem Hals (Fig. 37) mit einer gewogenen Menge

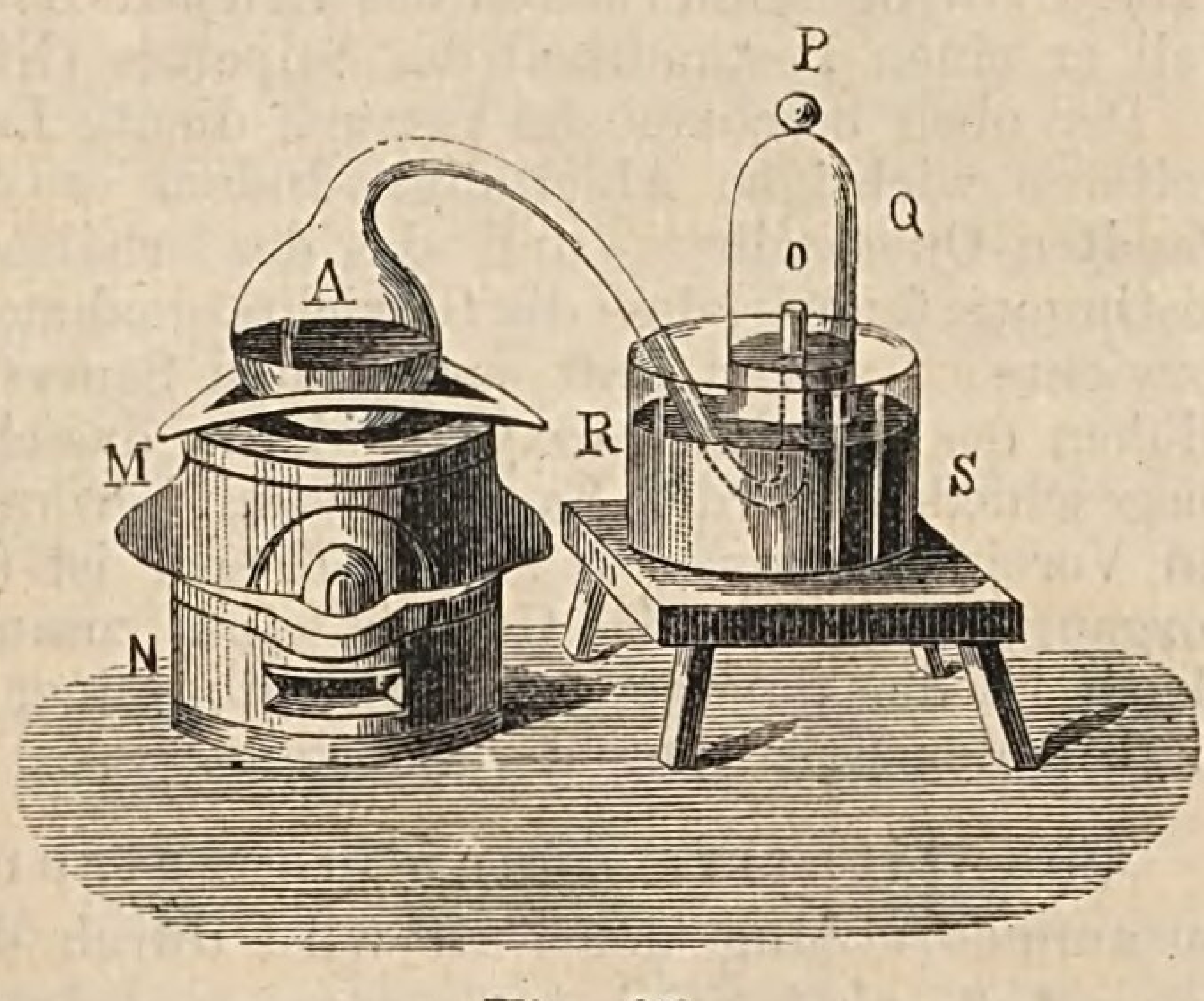


Fig. 37.

Quecksilber. Das offene Ende des Halses tauchte in eine Quecksilberwanne R S und war durch eine Glasglocke völlig abgeschlossen. Hierauf wurde der Ballon A bei einer dem Siedepunkte des Quecksilber nahen Temperatur mehrere Tage lang erhitzt. Hierbei absorbirt, wie wir gesehen, das Quecksilber den Sauerstoff der Luft, welche im Ballon A und der Glasglocke P enthalten, unter Bildung von Quecksilberoxyd. Nachdem nach mehrtägigem Erhitzen keine Volumabnahme der Luft mehr zu bemerken, aller Sauerstoff also absorbirt war, wurde der Versuch unterbrochen und das rückständige Gasvolum in A und P gemessen. Bei der Vergleichung des Volumens des rückständigen Gases mit dem der vor dem Versuche in A und P eingeschlossen gewesenen Luft, ergab es sich, dass $^1/_5$ des Luftvolumens verschwunden war und sich mit dem Quecksilber zu rothem Oxyd vereinigt hatte. Indem nun Lavoisier das gebildete Quecksilberoxyd stark glühte, erhielt er ein ebenso grosses Volum Sauerstoff, als der Luft bei dem Versuche entzogen war. Durch Mengen dieses Sauerstoffs mit dem rückständigen Volum Stickstoff wurde ferner das ursprüngliche Volum Luft wieder erhalten. Es war somit bewiesen, dass die Luft aus $^4/_5$ Volum Stickstoffgas und $^1/_5$ Volum Sauerstoffgas besteht. Die elementare Natur des Stickstoffs wurde von Lavoisier erst im Jahre 1787 festgestellt. Er nannte dasselbe Azote (von ζωή, Leben, mit ἀ privativum), wovon das deutsche Wort Stickstoff eine Uebertragung ist. Von dem Namen Azote ist das in Frankreich und England für den Stickstoff gebräuchliche chemische Symbol Az entnommen. Den Namen Nitrogenium (wovon das Zeichen N) erhielt der Stickstoff, weil er einen Bestandtheil des Salpeters (Nitrum) ausmacht.

Der oben beschriebene Versuch diente Lavoisier noch zu einer weiteren wichtigen Ableitung. Indem er das Gewicht des angewandten Quecksilbers und das des erhaltenen Quecksilberoxydes bestimmte, fand er, dass die Gewichtszunahme genau gleich war dem Gewichte des der Luft entzogenen Sauerstoffs, und dass beim Glühen des Quecksilberoxydes wieder dasselbe Gewicht Sauerstoff ausgeschieden wurde. Es war hiermit bewiesen, dass die Oxydation ein Vereinigungsprocess zweier Körper ist (nicht ein Zersetzungsvorgang), und dass das Gewicht eines zusammengesetzten Körpers gleich ist der Summe der Gewichte seiner Bestandtheile — das Princip der Erhaltung der Substanz.

Quantitative Zusammensetzung der Luft. Die Zusammensetzung der Luft wird durch die in ihr enthaltene Sauerstoff- und Stickstoffmenge ausgedrückt, da ihre übrigen Beimengungen mehr oder weniger zufällige und wechselnde sind.

Die genaue Gewichts-Zusammensetzung der Luft wurde von Boussingault und Dumas durch folgenden

Versuch festgestellt. Ein grosser, ungefähr 20 Liter fassender Ballon V (Fig. 38) ist mit einem Porzellanrohr a b ver-

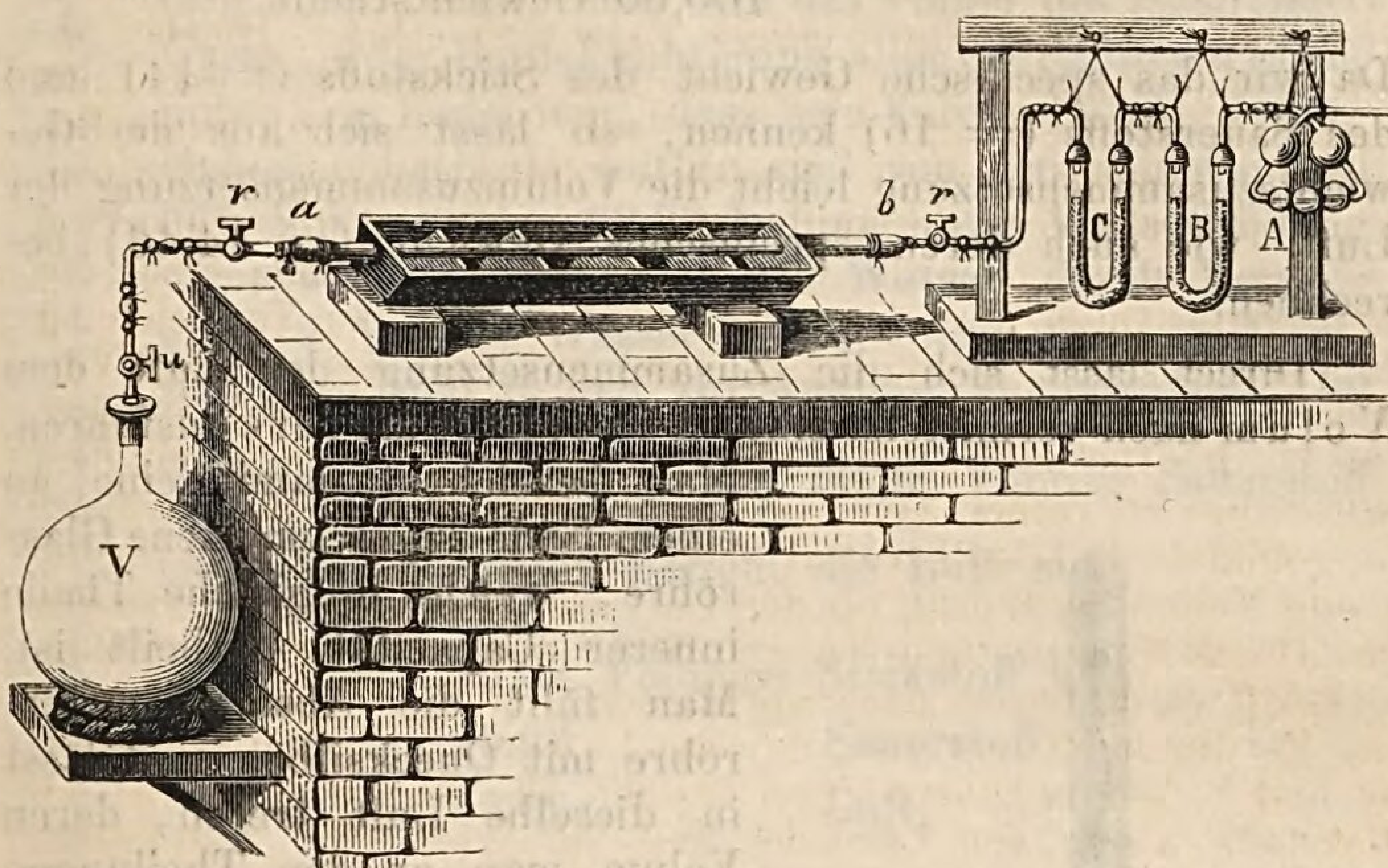


Fig. 38.

bunden, das mit metallischem Kupfer gefüllt wird. Ballon und Röhre, durch Hähne verschliessbar, werden vorher evacuirt und getrennt gewogen. Die gebogenen Röhren A, B, C enthalten Kalihydrat und Schwefelsäure und dienen zur Befreiung der zu analysirenden Luft von Wasserdämpfen, Kohlensäuregas und andern Beimengungen. Man erhitzt sodann das mit Kupfer angefüllte Porzellanrohr zur Rothgluth und lässt durch vorsichtiges Oeffnen der Hähne u, r und r' einen langsamen Luftstrom in den luftleeren Ballon V eintreten. In den gebogenen Röhren wird die Luft von ihren Beimengungen befreit, in der Röhre a b giebt sie allen Sauerstoff an das glühende Kupfer ab, welches sich damit zu Kupferoxyd verbindet, so dass in den Ballon V nur reiner Stickstoff eintritt. Man schliesst dann die Hähne und wägt wieder Ballon und Porzellanrohr. Die Gewichtszunahme des Rohres a b ergiebt die in der Luft enthaltene Sauerstoffmenge, die Gewichtszunahme des Ballons V — die Stickstoffmenge. Auf diese Weise findet man, dass in 100 Gewichtstheilen Luft enthalten sind:

Stickstoff . . .	76,87	Gewichtstheile
Sauerstoff . . .	23,13	"
	100,00	Gewichtstheile.

Da wir das specifische Gewicht des Stickstoffs (= 14) und des Sauerstoffs (= 16) kennen, so lässt sich aus der Gewichtszusammensetzung leicht die Volumzusammensetzung der Luft, wie auch deren specifisches Gewicht (= 14,46) berechnen.

Direct lässt sich die Zusammensetzung der Luft dem Volum nach vermittelst eines Absorptiometers ausführen. Man bezeichnet damit eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, welche in gleiche Theile innerer Capacität getheilt ist. Man füllt die Absorptiometerröhre mit Quecksilber und lässt in dieselbe Luft treten, deren Volum man an den Theilungen abliest. Alsdann führt man in die Röhre durch das Quecksilber eine an einem Platindrahte befestigte Phosphorkugel ein (Fig. 39) (oder eine Coakskugel, welche mit alkalischer Pyrogallussäurelösung getränkt ist). Der Sauerstoff der Luft wird durch den Phosphor absorbirt, und es restirt nur Stickstoff, dessen Volum an den Theilungen abgelesen wird.

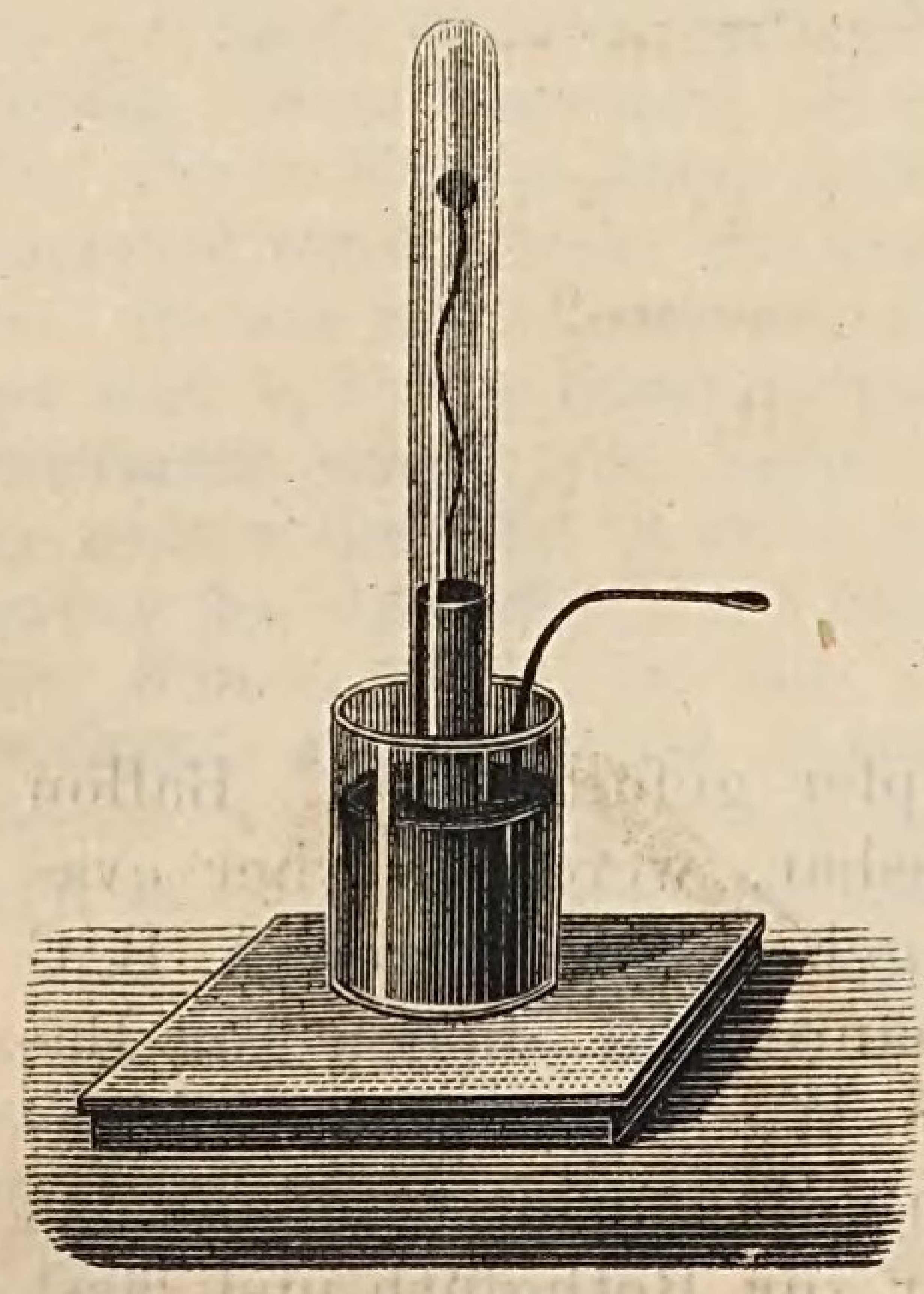


Fig. 39.

Eine grössere Genauigkeit gestattet das eudiometrische Verfahren, welches auf der Verbrennung des Sauerstoffs mit Wasserstoff in einem Eudiometer beruht. Letzteres ist ein Absorptiometer, in dessen oberem Ende zwei Platindrähte eingeschmolzen sind (Fig. 40). Man führt in das Eudiometer 100 Volume Luft und 100 Volume Wasserstoff ein, und lässt dann vermittelst der Platindrähte einen elektrischen Funken durch das Gasgemenge durchschlagen (Fig. 41). Hierbei vereinigt sich aller in der Luft enthaltene Sauerstoff mit einem

Theile des Wasserstoffs zu Wasser. Beim Abkühlen verdichtet sich der Wasserdampf und es findet eine Volumcontraction statt. Misst man nun das Volum des restirenden Gases, unter Berücksichtigung aller Correctionen (siehe unten), so findet man, dass sein Volum 137,21 Volumeinheiten beträgt; mithin sind von den angewandten 200 Volumen Gas 62,79 Volume unter Wasserbildung verschwunden. Da nun das Wasser durch Vereinigung 2 Volume Wasser und 1 Volum Sauerstoff entsteht, so sind in den zur Analyse angewandten 100 Raumtheilen Luft $\frac{62,79}{3} = 20,93$ Volume Sauerstoff enthalten. Demnach besteht die Luft aus:

79,07	Volumen	Stickstoff und
20,93	„	Sauerstoff
100,00	„	Luft.

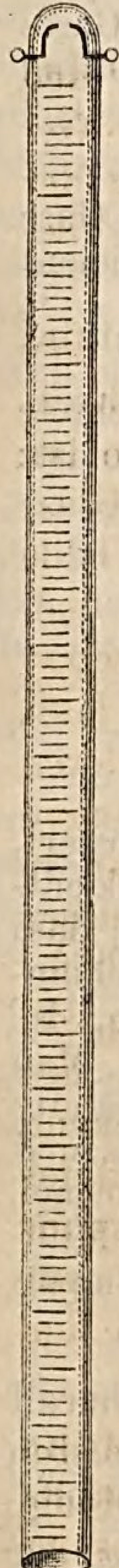


Fig. 40.

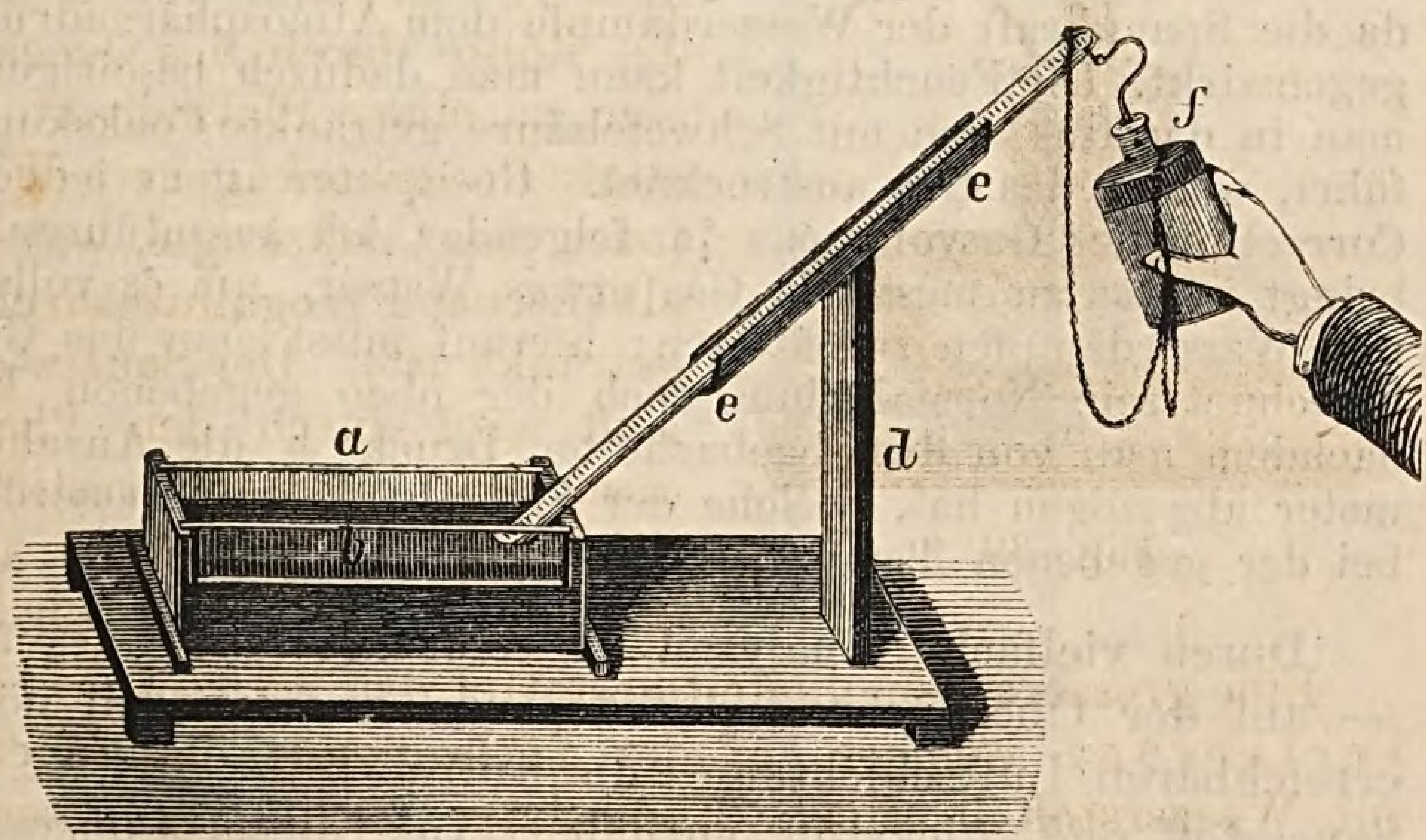


Fig. 41.

Das Messen der Gase. Das Volum der Gase hängt von dem Drucke, der Temperatur und der in ihnen enthaltenen Feuchtigkeit ab. Das Volum der trockenen Gase bei 760 Mm. Barometerdruck und 0^0 C. wird als das Normalvolumen angenommen.

Hat man ein Gas bei andern Bedingungen gemessen, so muss man es auf das Normalvolumen reduciren. Nach dem Gesetze von Boyle und Mariotte sind die Volumina der Gase umgekehrt proportional dem Druck; es ist daher, wenn das Volum des Gases bei dem Drucke h gleich V gefunden ist, sein Volum bei 760 Mm. gleich $\frac{V\,h}{760}$.

Nach dem Gesetze von Gay-Lussac dehnen sich alle Gase proportional der Temperatur aus. Ihr Ausdehnungscoëfficient beträgt $\frac{1}{273} = 0{,}003665$; d. h. 1 Volum Gas von 0^0 nimmt bei 1^0 das Volumen 1,000365 ein. Wenn somit V das beobachtete Gasvolumen bei t^0 bezeichnet, V_0 aber sein Volum bei 0^0, so ist:

$$V_0 = \frac{V}{1 + 0{,}003665 \, . \, t}$$

und mit Berücksichtigung des Druckes

$$V_0 = \frac{V\,h}{760(1 + 0{,}003665 \, . \, t)}.$$

Ferner wird das Gasvolumen durch die Feuchtigkeit vergrössert, da die Spannkraft der Wasserdämpfe dem Atmosphärendruck entgegenwirkt. Die Feuchtigkeit kann man dadurch beseitigen, dass man in das Gas eine mit Schwefelsäure getränkte Coakskugel einführt, welche das Gas austrocknet. Geeigneter ist es jedoch, die Correction des Gasvolumens in folgender Art auszuführen. Man bringt in das zu messende Gas etwas Wasser, um es vollständig mit Wasserdämpfen zu sättigen; hierauf misst man das Gas und berechnet sein Normalvolum nach der oben gegebenen Formel, nachdem man von dem beobachteten Drucke h die Anzahl Millimeter abgezogen hat, welche der Spannkraft des Wasserdampfes bei der gegebenen Temperatur entspricht (S. 70).

Durch vielfache Analysen ist es festgestellt, dass überall — auf der Oberfläche der Erde, wie auch in den höchsten erreichbaren Luftschichten — die Luft dieselbe relative Menge Sauerstoff und Stickstoff enthält. Aus dieser Constanz der Zusammensetzung könnte man schliessen, dass die Luft eine chemische Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff sei.

Diese Annahme wird jedoch durch folgende Umstände widerlegt. Alle chemischen Verbindungen enthalten ihre Bestandtheile in atomistischen Mengen, was bei der Luft nicht stattfindet. Bei der Mengung von Stickstoff und Sauerstoff

zu Luft findet weder Ausscheidung noch Absorption von Wärme statt, was bei chemischen Verbindungen stets wahrgenommen wird. Ferner hat die von Wasser und andern Lösungsmitteln absorbirte Luft eine andere Zusammensetzung als die atmosphärische; es beruht dies auf der ungleichen Löslichkeit des Stickstoffs und Sauerstoffs in Wasser. Die durch Erwärmen aus dem Wasser ausgeschiedene Luft besteht aus 34,9 Volumen Sauerstoff und 65,1 Volumen Stickstoff (nach Bunsen). Somit ist die Luft nicht eine chemische Verbindung, sondern ein mechanisches Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff.

Die Constanz der Zusammensetzung der Luft beruht auf der gegenseitigen Diffusion der Gase. Da nämlich die Gasmolecüle eine geradlinig fortschreitende Bewegung besitzen, so verbreiten sie sich unbegrenzt im Raum und vermischen sich gleichmässig untereinander. *Die Schnelligkeit der Verbreitung der Gase ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus ihren Dichten* — das Gesetz der Diffusion der Gase. Die Dichte des Wasserstoffs ist = 1, die Dichte des Sauerstoffs = 16; es verbreitet sich daher der Wasserstoff 4 mal rascher als der Sauerstoff. Die ungleiche Diffusion der Gase lässt sich am leichtesten wahrnehmen, wenn man dieselben durch sehr enge Oeffnungen oder durch poröse Scheidewände durchgehen lässt. Sehr anschaulich stellt sie sich in folgendem Versuche dar. In das offene Ende eines unglasirten thönernen Cylinders (wie deren zu galvanischen Elementen angewandt werden) kittet man eine etwa 1 Meter lange

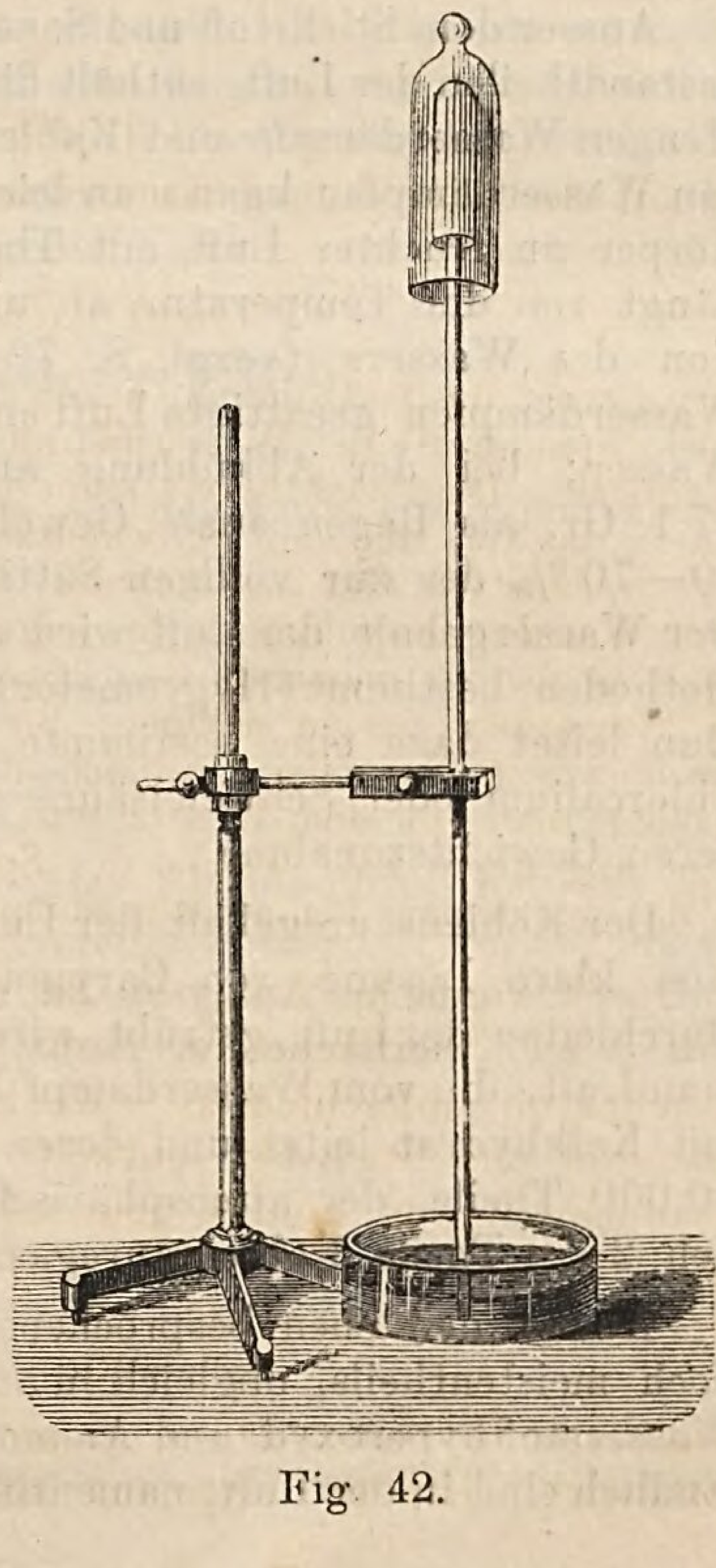


Fig. 42.

Glasröhre ein und taucht deren unteres offenes Ende in eine Schale mit Wasser (Fig. 42); der Cylinder und die Röhre sind alsdann mit Luft gefüllt. Man stürzt nun über den porösen Cylinder ein mit Wasserstoff gefülltes weites Gefäss. Der Wasserstoff dringt dann fast 4 mal schneller in den Cylinder, als die Luft aus demselben entweicht; er verdrängt daher aus dem Cylinder und der Röhre die Luft, welche durch das Wasser in Blasen aufsteigt. Nachdem die Gasausscheidung aufgehört, sind Röhre und Cylinder mit fast reinem Wasserstoff gefüllt. Entfernt man nun das Gefäss mit Wasserstoff so entweicht der Wasserstoff schneller in die äussere Luft als die Luft in den Cylinder eindringen kann; der innere Druck wird daher schwächer als der äussere, und das Wasser steigt in der gläsernen Röhre empor.

Ausser dem Stickstoff und Sauerstoff, den constanten Hauptbestandtheilen der Luft, enthält dieselbe noch stets in geringen Mengen Wasserdämpfe und Kohlensäuregas. Die Anwesenheit von Wasserdämpfen kann man leicht daran erkennen, dass kalte Körper an feuchter Luft mit Thau beschlagen. Ihre Menge hängt von der Temperatur ab und entspricht der Dampftension des Wassers (vergl. S. 70). 1 Cubikmeter völlig mit Wasserdämpfen gesättigte Luft enthält bei 25° C. 22,5 Gramm Wasser; bei der Abkühlung auf 0° scheiden sich hiervon 17,1 Gr. als Regen aus. Gewöhnlich enthält die Luft nur 50—70 % der zur völligen Sättigung nöthigen Dampfmenge. Der Wassergehalt der Luft wird entweder nach physikalischen Methoden bestimmt (Hygrometer), oder direct durch Wägung. Man leitet dazu eine bestimmte Menge Luft durch eine mit Chlorcalium oder Schwefelsäure gefüllte Röhre und bestimmt deren Gewichtszunahme.

Der Kohlensäuregehalt der Luft wird daran erkannt, dass eine klare Lösung von Baryum- oder Calciumhydrat beim Durchleiten der Luft getrübt wird. Man bestimmt ihn, indem man Luft, die vom Wasserdampf befreit ist, durch eine Röhre mit Kalkhydrat leitet und deren Gewichtszunahme bestimmt. 10,000 Theile der atmosphärischen Luft enthalten gewöhnlich 2—6 Theile Kohlensäuregas.

Ausser den eben besprochenen 4 Gasen enthält die Luft noch meistentheils, obgleich in äusserst geringer Menge, Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und Ammoniumsalze (Ammoniumnitrit). Endlich sind in der Luft, namentlich in ihren unteren Schichten,

die mikroskopischen Keime niederer Organismen enthalten, deren Anwesenheit die Vorgänge der Fäulniss und Gährung der organisirten Stoffe bedingt.

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff.

Ammoniak.

$NH_3 = 17$ Gasdichte $= 8{,}5$.

Das Ammoniak kommt in Verbindung mit einigen Säuren in der Luft, in den natürlichen Wässern und im Erdboden vor, jedoch nur in geringer Menge. Bis jetzt ist es nicht gelungen, dasselbe durch directe Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff darzustellen; seine Verbindungen aber bilden sich häufig unter verschiedenartigen Bedingungen. So entsteht bei der Einwirkung electrischer Funken auf feuchte Luft Ammoniumnitrat:

$$N_2 + O + 2H_2O = \underset{\text{Ammonium-nitrat.}}{NO_3NH_4}$$

Bei Verdunsten von Wasser an der Luft entstehen kleine Mengen Ammoniumnitrit:

$$N_2 + 2H_2O = \underset{\text{Ammonium-nitrit.}}{NO_2NH_4}$$

Dasselbe Salz entsteht bei jeder Verbrennung an der Luft, beim Rosten des Eisens, bei der Electrolyse des Wassers. Die weissen Dämpfe, die feuchter Phosphor an der Luft bildet, bestehen ebenfalls aus Ammoniumnitrit. Ferner bilden sich Ammoniumsalze beim Auflösen mancher Metalle in Salpetersäure, in Folge einer Reduction der Säure durch den entstehenden Wasserstoff:

$$NO_3H + 4H_2 = 3H_2O + NH_3.$$

Eine ergiebige Quelle der Ammoniakbildung ist die Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen, und deren trockene Destillation. So wurde früher, bis zum vorigen Jahrhundert, die Hauptmenge des technisch wichtigsten Ammoniaksalzes, des Salmiaks, durch trockene Destillation von Kameel-

mist gewonnen (in Egypten bei der Oase des Jupiter Ammon, daher der Name Sal ammoniacum — Salmiak). Gegenwärtig wird das Ammoniak fast ausschliesslich durch trockene Destillation der Steinkohlen, als Nebenproduckt bei der Leuchtgasbereitung gewonnen, indem man das mit dem Gase sich ausscheidende Ammoniak an Schwefelsäure oder Salzsäure bindet.

Zur Darstellung von Ammoniak erhitzt man ein Gemenge von Salmiak (Chlorammonium) und gelöschtem Kalk (Calciumhydrat) in einem gläsernen oder eisernen Kolben:

$$\underset{\text{Chlor-ammonium}}{2NH_4Cl} + \underset{\text{Calcium-hydrat.}}{Ca(OH)_2} = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3$$

Das entwickelte Ammoniakgas fängt man über Quecksilber auf, da es in Wasser sehr leicht löslich ist (Fig. 43). Um das

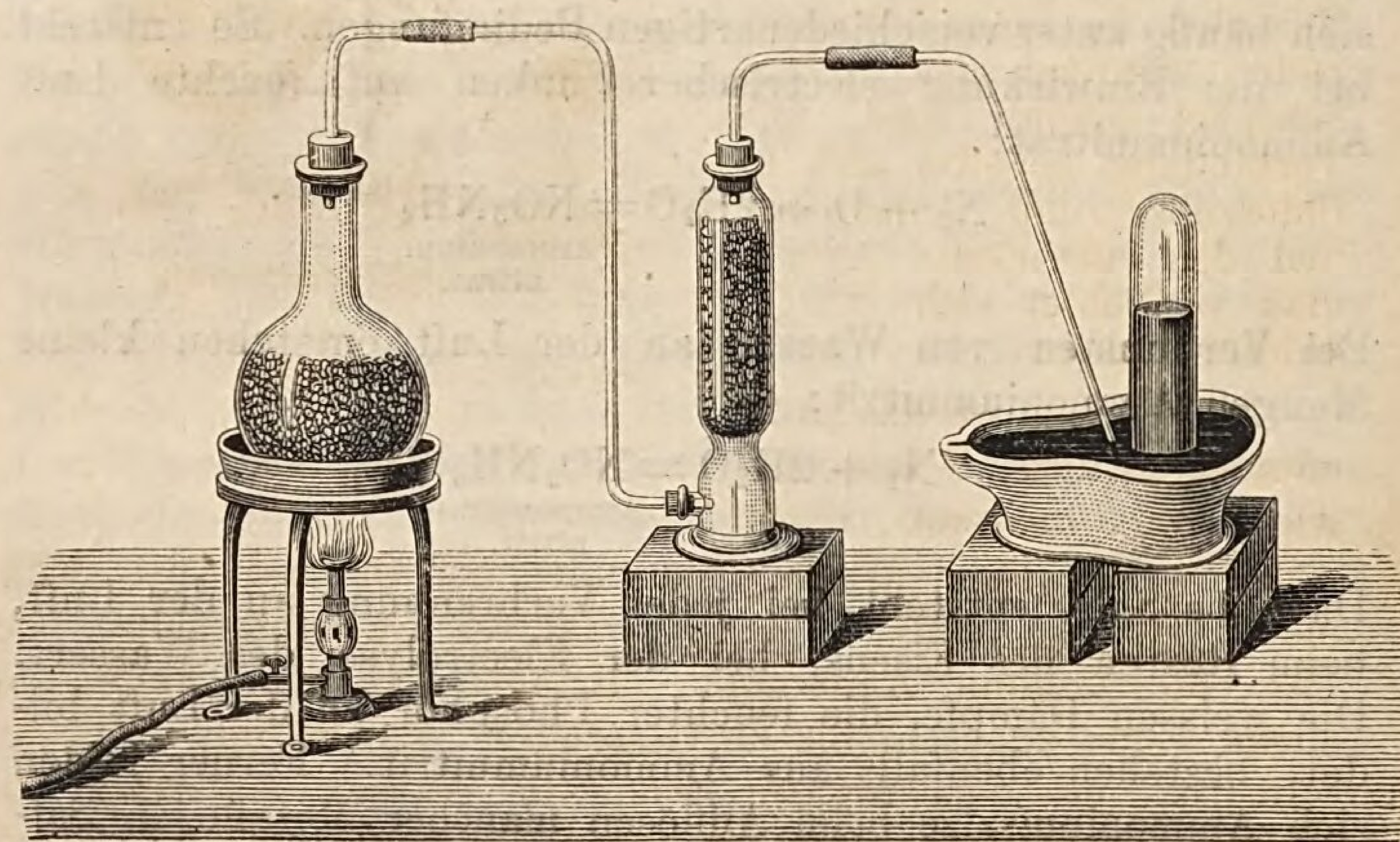


Fig. 43.

Gas völlig zu trocknen, leitet man es zuerst durch ein Gefäss, welches mit Aetzkalk (CaO) gefüllt ist; Chlorcalcium ist zum Trocknen nicht verwendbar da es mit Ammoniak eine Verbindung bildet. In Folge seiner Leichtigkeit lässt sich das Ammoniak, ähnlich wie der Wasserstoff, auch durch Verdrängung der Luft in einem umgekehrten Gefässe aufsammeln.

Physikalische Eigenschaften. Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von stechendem, charakteristischem Geruch. Seine Dichte beträgt 8,5 (H = 1) oder 0,591 (Luft = 1). Unter dem Druck von 6,5 Atmosphären (bei 10° C.) oder auch durch Abkühlung auf — 40° C., verdichtet es sich zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,613 bei 0°, welche bei — 80° erstarrt.

Die Condensation des Ammonsiakgases lässt sich, ähnlich wie die des Chlors ausführen. Man nimmt Chlorsilber - Ammoniak ($AgCl.2NH_3$), erhalten durch Ueberleiten von Ammoniakgas über Chlorsilber, und schmilzt es in einem knieförmig gebogenen Rohre ein (Figur 44). Hierauf erwärmt man den die Verbindung enthaltenden Schenkel in einem Wasserbade, während der andere Schenkel gekühlt wird. Die Verbindung zersetzt sich in Chlorsilber und Ammoniak, und das entwickelte Ammoniak verdichtet sich im gekühlten Schenkel.

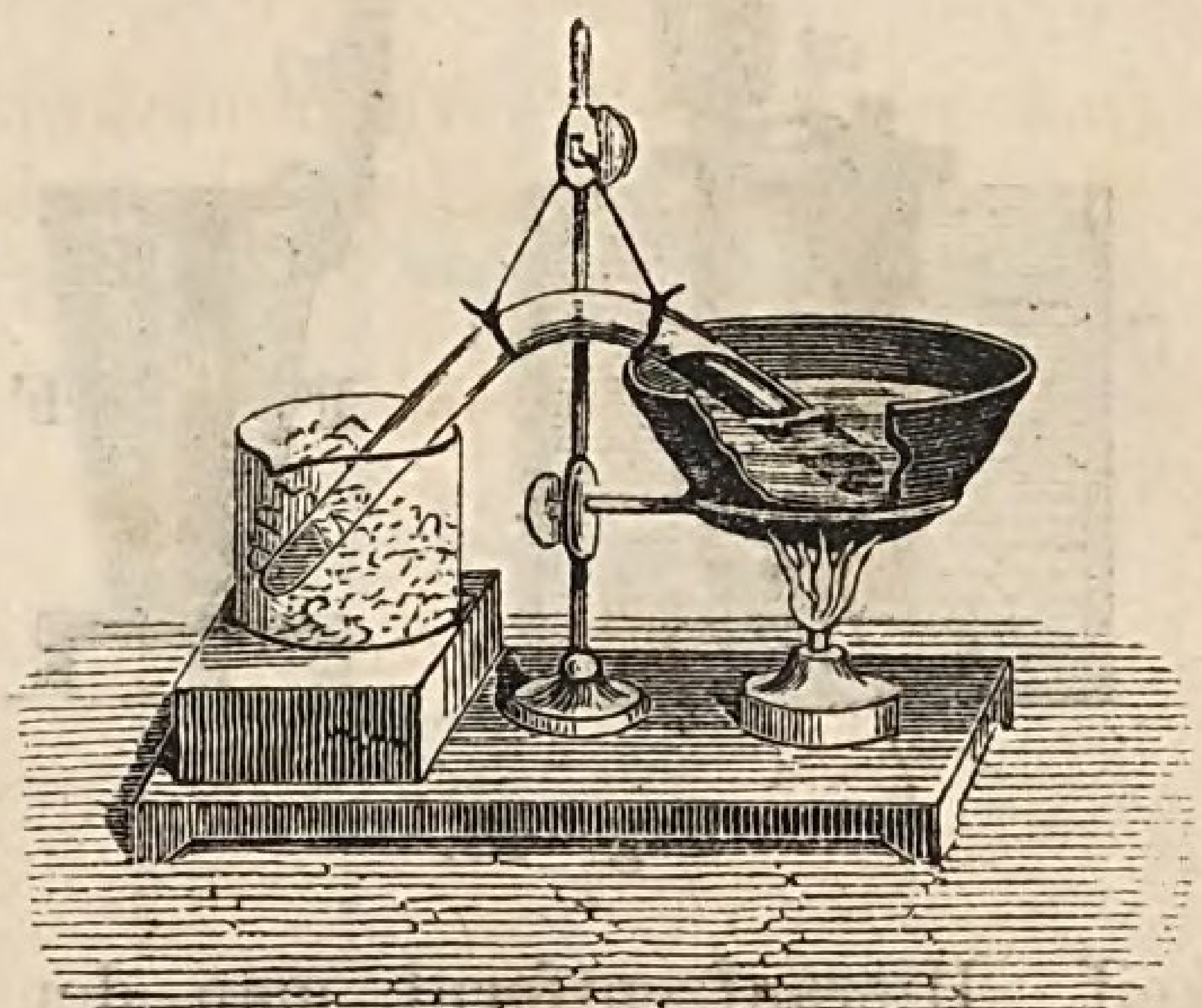


Fig. 44.

In Wasser ist das Ammoniakgas unter Wärmeentwickelung äusserst leicht löslich. Ein Theil Wasser absorbirt bei 0° und 760 Millimeter Druck 1050 Volume (= 0,877 Gewichtstheile), bei 15° 730 Volume Ammoniak. Bringt man eine lange, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, welche mit NH_3 gefüllt ist, mit dem offenen Ende in Wasser, so stürzt das Wasser in die Röhre wie in einen leeren Raum; ein Stück Eis schmilzt sehr rasch in Ammoniak. Die wässerige Lösung hat alle Eigenschaften des freien Gases und heisst im gewöhnlichen Leben *Salmiakgeist* — *Liquor ammonii caustici*. Das specifische Gewicht der Lösung ist um so kleiner, je grösser der Ammoniakgehalt. Die bei 14° gesättigte Lösung enthält ungefähr 30 % NH_3 und hat das specifische Gewicht 0,897. Beim Erwärmen der Lösung entweicht alles Ammoniak.

Das condensirte flüssige Ammoniak absorbirt bei der Verdampfung sehr viel Wärme, und dient daher zur künstlichen Darstellung von Kälte und Eis im Apparate von Carré. Die einfachste Form dieses Apparates ist die in Fig. 45 abgebildete. Der eiserne Cylinder A ist zur Hälfte mit concentrirter wässeriger Ammoniaklösung gefüllt und steht vermittelst der Röhre b und c in Verbindung mit dem conischen Gefässe F, in dessen Mitte sich der leere cylindrische Raum E befindet. Der ganze innere Raum von A und F ist hermetisch abgesperrt. Man erhitzt nun den Cylinder A auf einem Kohlenfeuer, bis das in ihm befindliche Thermometer *a* 130° C. zeigt, während das Gefäss F mit kaltem Wasser gekühlt wird. Hierbei wird das Ammoniakgas aus der wässerigen Lösung in A ausgetrieben, geht durch die Röhre b, in welcher das meiste Wasser zurückfliesst, und condensirt sich im Raume B der Vorlage F zu einer Flüssigkeit. Hierauf entfernt man den Cylinder A vom Feuer, kühlt ihn mit Wasser, stellt das aus dünnem Blech gefertigte, mit Wasser gefüllte Gefäss D in den Hohlraum E und umgiebt die ganze Vorlage F mit einem schlechten Wärmeleiter, wie z. B. Filz. Das in B condensirte Ammoniak verdampft alsdann und wird vom Wasser in A wieder absorbirt. Bei der Verdampfung wird eine grosse Wärmemenge latent, welche der Vorlage F und deren Umgebung entzogen wird: das Wasser in D gefriert.

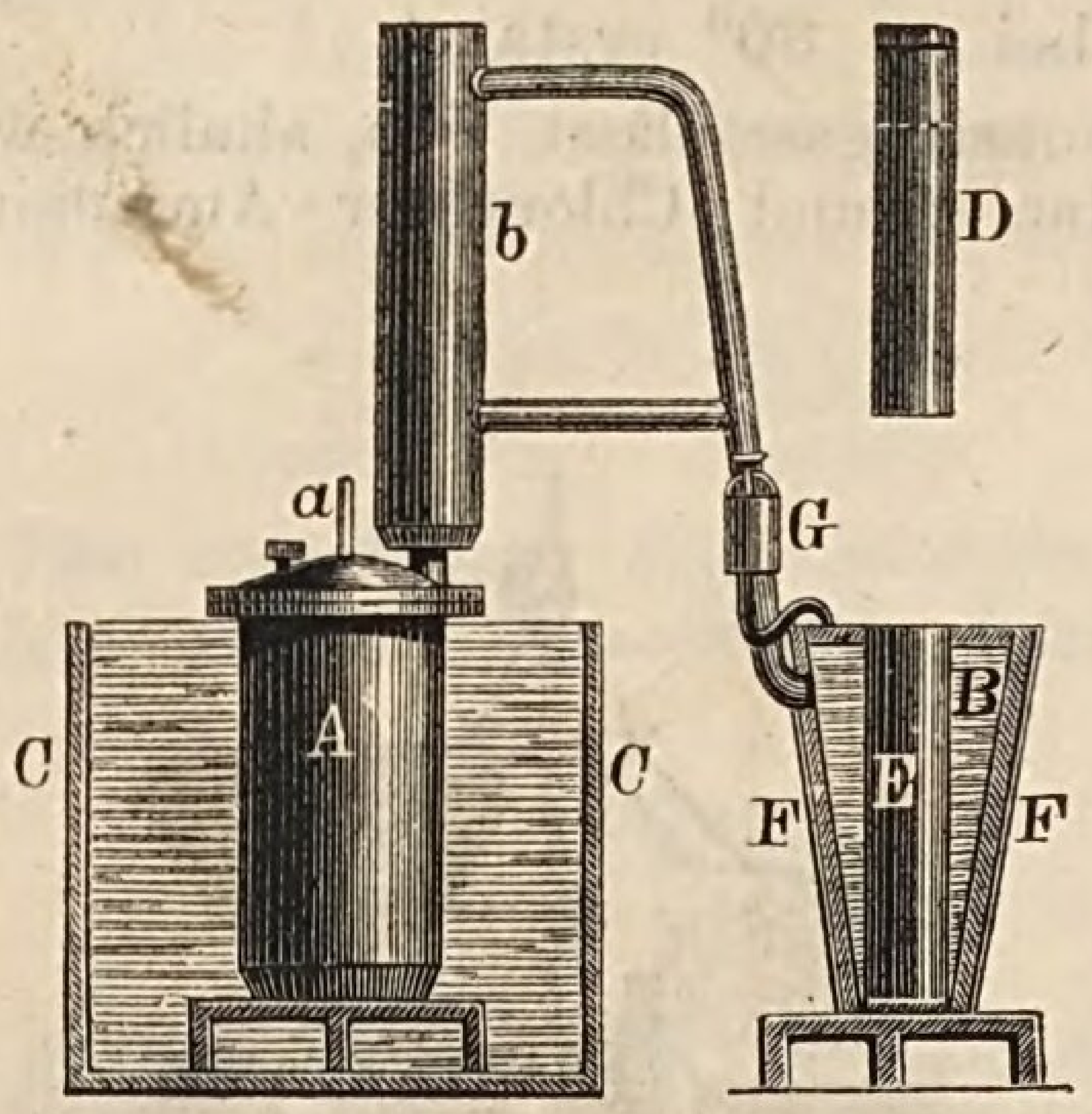


Fig. 45.

Diese Methode von Carré zur künstlichen Eiserzeugung hat in der Technik grosse Anwendung erlangt; in letzterer Zeit jedoch wird sie immer mehr durch das Verfahren von Windhausen verdrängt, welches auf der Expansion comprimirter Luft beruht.

Chemische Eigenschaften. Durch Glühhitze und andauernde Einwirkung electrischer Funken wird das Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt. Leitet man trockenes Ammoniakgas über erhitztes Natrium oder Kalium, so verbindet sich der Stickstoff mit diesen Metallen und es entweicht Wasserstoff:

$$NH_3 + 3\,K = NK_3 + 3H.$$

An der Luft vermag das Ammoniak nicht zu brennen, es brennt aber im Sauerstoff mit gelblicher Flamme:

$$2NH_3 + 3O = N_2 + 3H_2O.$$

Zugleich bilden sich hierbei Ammoniumnitrit und Stickstoffdioxyd. Ein Gemenge von Ammoniak und Sauerstoff verbrennt angezündet mit Explosion.

Um die Verbrennung von NH_3 in O_2 zu zeigen, verfährt man folgendermassen. Man führt eine Glasröhre, durch welche Ammoniakgas geleitet wird, in ein Gefäss mit Sauerstoff und nähert der Oeffnung des letzteren, im Augenblicke der Einführung der Glasröhre, eine Flamme. In Berührung mit dem Sauerstoff entzündet sich das Ammoniakgas an der Flamme und fährt dann im Sauerstoff zu brennen fort.

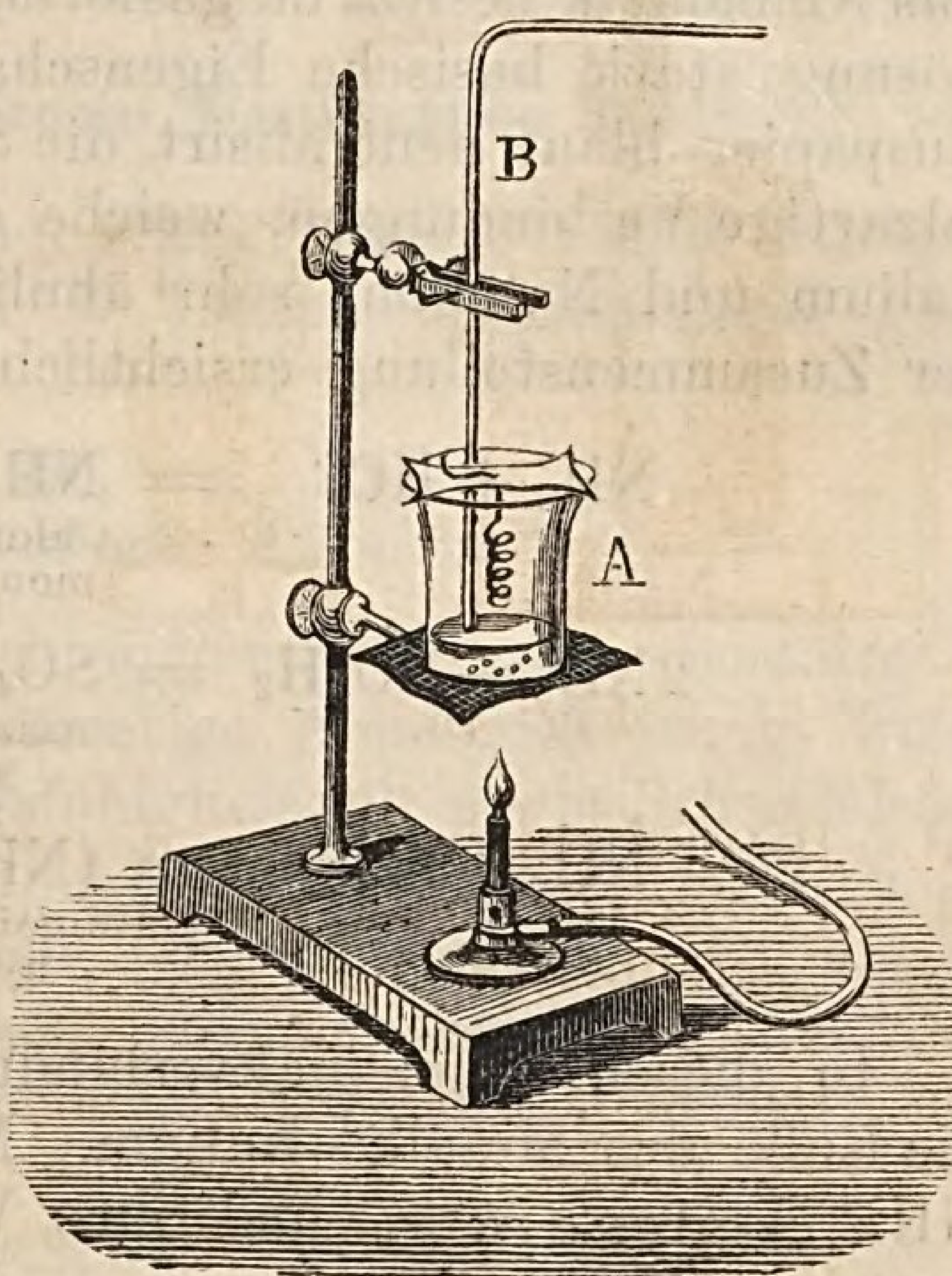


Fig. 46.

Sehr bequem lässt sich die Verbrennung des Ammoniaks auch in folgendem Versuche (von Kraut) zeigen. Man bringt in ein Becherglas etwas concentrirte Ammoniaklösung, erhitzt sie auf einer Lampe bis zur reichlichen Entwickelung von Ammoniakdämpfen und leitet durch eine in die Flüssigkeit tauchende Glasröhre Sauerstoffgas. Nähert man nun dem Gasgemenge im Becherglase eine Flamme, so entflammt es mit schwacher Verpuffung. Die Entflammung lässt sich auch ohne Flamme hervorrufen, wenn man in das Gasgemenge eine glühende Platinspirale senkt (Fig. 46); es finden dann wiederholte kleine Explosionen statt. Zugleich füllt sich das Becherglas anfangs mit weissen Dämpfen von Ammoniumnitrit ($NO_2.NH_4$); später, wenn der Sauerstoff vorherrscht, treten rothe Dämpfe von Stickstoffdioxyd (NO_2) und salpetriger Säure (NO_2H) auf.

Leitet man Chlorgas in ein Gefäss mit Ammoniak, so entzündet es sich sofort und fährt im Ammoniak zu brennen fort, unter Bildung weisser Dämpfe von Salmiak (NH_4Cl). Das Chlor verbindet sich nämlich mit dem Wasserstoff des Ammoniak zu Chlorwasserstoff, welcher mit dem überschüssigen Ammoniak Salmiak bildet:

$$NH_3 + 3Cl = 3HCl + N$$
$$\text{und} \quad 3NH_3 + 3HCl = 3NH_4Cl.$$

Das Ammoniak besitzt im gasförmgien Zustande wie auch in der Lösung stark basische Eigenschaften; es färbt rothes Lackmuspapier blau, neutralisirt die Säuren und bildet mit ihnen salzartige Verbindungen, welche den Salzen der Alkalimetalle, Kalium und Natrium, sehr ähnlich sind — wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

$NH_3 + HCl$	$= NH_4Cl$ Chlorammonium	KCl Chlorkalium
$2NH_3 + SO_4H_2$	$= SO_4(NH_4)_2$ Ammoniumsulfat	SO_4K_2 Kaliumsulfat
$NH_3 + H_2S$	$= (NH_4)SH$ Ammoniumsulfhydrat	KSH Kaliumsulfhydrat.

In diesen Ammoniakverbindungen spielt die Gruppe NH_4 die Rolle des Metalles Kalium. Man nennt daher die Gruppe NH_4 Ammonium, und ihre Verbindungen Ammoniumsalze. Durch Einwirkung starker Basen wird aus den Ammoniumverbindungen das Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt:

$$2NH_4Cl + CaO = 2NH_3 + CaCl_2 + H_2O.$$

Der metallische Charakter der Ammoniumgruppe wird durch die Existenz des Ammoniumamalgams und ihr ganzes Verhalten in Verbindungen bestätigt. Wir werden daher die Ammoniumverbindungen bei den Metallen betrachten.

Quantitative Zusammensetzung des Ammoniaks. Atomgewicht des Stickstoffs. Die quantitative Analyse des Ammoniums ergiebt, dass dasselbe aus 1 Theile Wasserstoff und 4,66 Theilen Stickstoff besteht;

wir schliessen daraus, dass das Atomgewicht des Stickstoffs ein Multiplum letzterer Zahl ist (vgl. Seite 48):

$H = 1$	$2H = 2$	$3H = 3$
$N = 4{,}66$	$N = 9{,}33$	$N = 14$
$NH = 5{,}66$	$NH_2 = 11{,}33$	$NH_3 = 17.$

Da die Gasdichte des Stickstoffs $= 14$ $(H = 1)$ ist, so folgt daraus, dass sein Atomgewicht $= 14$ $(= 3 \times 4{,}66)$ und dass die Molecularformel des Ammoniaks $NH_3 = 17$ (vgl. S. 77). Hieraus ergiebt sich die Gasdichte des Ammoniaks $= 8{,}5$ $(= \frac{17}{2})$, was durch die directe Bestimmung bestätigt wird.

Ferner folgt aus der Formel NH_3, dass 1 Volum Stickstoff und 3 Volume Wasserstoff 2 Volume Ammoniakgas geben (Seite 58):

$$\underset{\text{1 Volum}}{N_2} + \underset{\text{3 Volume}}{3H_2} = \underset{\text{2 Volume.}}{2NH_3}$$

Diese Schlüsse werden durch folgende Versuche bestätigt.

1) Man zersetzt eine wässerige Ammoniaklösung, welche zur Erhöhung ihrer Leitungsfähigkeit mit etwas Schwefelsäure versetzt ist, in dem Hofmann'schen Apparate (Fig. 21, S. 52) durch den galvanischen Strom. Hierbei scheidet sich am negativen Pol Wasserstoff, am positiven Stickstoff aus; das Volum des Wasserstoffs ist das dreifache desjenigen des Stickstoffs.

2) Man lässt durch trockenes Ammoniakgas, welches in einem Eudiometer oder in dem Fig. 32 (Seite 79) abgebildeten Apparate eingeschlossen ist, Inductionsfunken durchschlagen. Das Ammoniak zersetzt sich hierbei in Stickstoff und Wasserstoff, deren Gesammtvolum doppelt so gross ist, als das des angewandten Ammoniaks. Dass in dem Gasgemenge auf 1 Volum Stickstoff 3 Volume Wasserstoff enthalten sind, lässt sich leicht nach der eudiometrischen Methode feststellen, indem man den Wasserstoff mit Sauerstoff verbrennt (S. 104).

Die Volumverhältnisse bei der Bildung des Ammoniaks zeigen, auf Grund des Gesetzes, dass in gleichen Volumen eine gleiche Anzahl Molecüle enthalten, dass das Stickstoff-Molecül aus 2 Atomen besteht. In 2 Volumen Ammoniak

sind nämlich 2n Molecüle NH_3 enthalten, also 2n Atome Stickstoff. Der Stickstoff, welcher in diesen 2 Volumen NH_3 enthalten, nimmt im freien Zustande 1 Volum ein, welches n Molecüle also 2n Atome Stickstoff enthält (vgl. Seite 56).

Hydroxylamin $NH_3O = NH_2OH$. Diese Verbindung, die dem Ammoniak sehr ähnlich ist, wurde bei der Reduction von Salpetersäure-Aethylaether mit Zinn und Salzsäure entdeckt (Lossen). Sie bildet sich auch bei der Einwirkung von Zinn auf verdünnte Salpetersäure, wie auch von Zinn und Salzsäure auf alle Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Bei allen diesen Reactionen ist es der durch Zinn ausgeschiedene Wasserstoff, welcher in statu nascendi die Salpetersäure reducirt:

$$NO_3H + 3H_2 = NH_3O + 2H_2O.$$

Das gebildete Hydroxylamin bleibt in Verbindung mit Salpetersäure in der Lösung. Gleich dem Ammoniak verbindet sich das Hydroxylamin direct mit Säuren zu Salzen:

$$NH_3O + HCl = NH_3O.\,HCl.$$

In freiem Zustande ist das Hydroxylamin nicht erhalten worden, da es sehr unbeständig ist. Fügt man zu der verdünnten wässerigen Lösung des schwefelsauren Salzes des Hydroxylamins die zur Fällung aller Schwefelsäure nöthige Menge Aetzbaryt, so erhält man eine wässerige Lösung von Hydroxylamin, welche, wie die Ammoniaklösung, stark basische Eigenschaften besitzt und rothes Lackmuspapier blau färbt. Die Lösung ist jedoch sehr unbeständig und zersetzt sich bald in Wasser, Ammoniak und Stickstoff:

$$3NH_3O = NH_3 + 3H_2O + N_2.$$

Wegen seiner grossen Aehnlichkeit mit dem Ammoniak nimmt man an, dass das Hydroxylamin Ammoniak ist, in welchem 1 Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe OH ersetzt ist, daher auch der Name Hydroxylamin:

$$NH_3O = NH_2.OH.$$

Verbindungen des Stickstoffs mit den Halogenen.

Chlorstickstoff NCl_3. Lässt man Chlor auf überschüssiges Ammoniak einwirken, so entweicht, wie wir gesehen haben, freier Stickstoff; bei überschüssigem Chlor aber entsteht durch Einwirkung des Chlors auf vorher gebildetes Chlorammonium der Chlorstickstoff:

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl.$$

Zur Darstellung einer kleinen Menge Chlorstickstoff taucht man einen mit Chlorgas gefüllten Kolben, mit der Oeffnung nach unten, in eine wässerige Lösung von Salmiak, welche auf 30^0 erwärmt ist. Das Chlor wird verschluckt und es scheiden sich schwere Oeltropfen aus, welche man am besten auf einem Bleischälchen auffängt.

Der Chlorstickstoff ist eine ölige, gelbe Flüssigkeit von unangenehmem Geruch; ihr specifisches Gewicht beträgt 1,65. Von allen chemischen Körpern ist er der gefährlichste, da er bei der leisesten Berührung mit vielen Körpern, häufig auch ohne alle wahrnehmbare äussere Ursache, mit äusserst heftiger Explosion sich zersetzt.

Ganz gefahrlos lässt sich die Bildung und Explodirbarkeit des Chlorstickstoffs in folgendem Versuche zeigen. Man zersetzt eine concentrirte Salmiaklösung durch den galvanischen Strom. Es scheidet sich am positiven Pol Chlorstickstoff aus, welcher in kleinen Tröpfchen in der Flüssigkeit aufsteigt. Ist nun die Oberfläche der Lösung mit einer dünnen Schicht Terpentinöl bedeckt so explodirt jedes Tröpfchen bei der Berührung mit dem Terpentinöl.

Jodstickstoff. Uebergiesst man feines Jodpulver mit Ammoniakwasser, oder giesst man eine alkoholische Lösung von Jod in Ammoniak, so erhält man einen braunschwarzen Körper, welcher äusserst explosiv ist. Gefahrlos lässt sich seine Explodirbarkeit in folgender Weise zeigen. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit Wasser, breitet ihn auf dem Filter aus, zerreisst letzteres in kleine Stücke und lässt sie austrocknen; bei der geringsten Berührung explodiren die Stücke mit heftigem Knall.

Der erhaltene Körper besitzt, je nach der Bereitungsweise, die Zusammensetzung NHJ_2 oder NJ_3; man betrachtet ihn als Ammoniak, in welchem der Wasserstoff theilweise oder ganz durch Jod ersetzt ist.

2. Phosphor.

P = 31 $P_4 = 124$. Dampfdichte = 62.

Wegen seiner grossen Affinität zum Sauerstoff kommt der Phosphor in der Natur nicht im freien Zustande vor. Dagegen sind die phosphorsauren Salze, namentlich das Kalksalz, sehr verbreitet. Durch die Verwitterung der sie enthaltenden Mineralien gehen die phosphorsauren Salze in die Ackererde über, werden von den Pflanzen resorbirt und hinterbleiben in der Asche. Im Thierreich findet sich das Calciumphosphat namentlich in den Knochen.

Der Phosphor wurde zuerst von Brand und Kunkel in Hamburg durch Glühen von eingedampftem Harn erhalten (1669). Scheele in Schweden lehrte seine Abscheidung aus den Knochen (1769). Sein Name ist von seiner Eigenschaft im Dunkeln zu leuchten abgeleitet — *φωςφόρος* d. h. Lichtträger.

Die Darstellung des Phosphors aus Knochen geschieht folgendermassen. Durch Brennen von Knochen, wobei alle organischen Beimengungen zerstört werden, erhält man die Knochenasche, welche hauptsächlich aus tertiärem Calciumphosphat $(PO_4)_2Ca_3$ besteht (vgl. Phosphorsäure). Man erwärmt hierauf die Asche mit $^2/_3$ ihres Gewichtes Schwefelsäure, wodurch das tertiäre Phosphorsalz in primäres übergeht und Gyps (Calciumsulfat) gebildet wird:

$$\underset{\text{Tertiäres Calciumphosphat}}{(PO_4)_2Ca_3} + 2SO_4H_2 = \underset{\text{Primäres Calciumphosphat}}{(PO_4)_2CaH_4} + \underset{\text{Calcium-sulfat.}}{2SO_4Ca}$$

Man trennt den in Wasser sehr schwer löslichen Gyps von dem leichtlöslichen primären Phosphat durch Filtration, vermischt die Lösung mit Holzkohle, verdampft sie in Bleipfannen und erhitzt den Rückstand bis zur Rothgluth. Hierbei wird das primäre Calciumphosphat unter Wasserabgabe in Calciummetaphosphat verwandelt:

$$(PO_4)_2CaH_4 = \underset{\text{Calciummeta-phosphat.}}{(PO_3)_2Ca} + 2H_2O$$

Der Glührückstand wird sodann in Retorten von feuerfestem Thon zur Weissglühhitze erhitzt: die Kohle reducirt das Metaphosphat theilweise zu Phosphor, indem sie mit dem Sauerstoff Kohlenoxydgas bildet und es hinterbleibt die Hälfte des im Metaphosphat enthaltenen Phosphors als Calciumpyrophosphat:

$$2(PO_3)_2Ca + 5C = 2P + 5CO + \underset{\text{Calciumpyrophosphat.}}{P_2O_7Ca_2}$$

Der frei gewordene Phosphor entweicht dampfförmig und wird unter Wasser in Vorlagen eigener Construction aufgefangen und condensirt. Um ihn von mitgerissenen Beimengungen zu befreien, destillirt man den Phosphor nochmals aus eisernen Retorten, und giesst den unter Wasser geschmolzenen Phosphor in Stangenformen.

Der durch Destillation erhaltene krystallinische oder gelbe Phosphor ist ein wachsähnlicher, durchscheinender, schwach gelblich gefärbter Körper vom specif. Gewicht 1,83 bei 10°. Bei mittlerer Temperatur ist er weich und zähe, bei 0° wird er brüchig. Er schmilzt unter Wasser bei 44° uud siedet bei 290°. Durch Einwirkung des Sonnenlichts wird er gelb und bedeckt sich mit einer undurchsichtigen, röthlich weissen Schicht. In Wasser ist der Phosphor unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff. Aus letzterer Lösung krystallisirt der Phosphor in Formen des regulären Systems (Rhombendodekaëder). An feuchter Luft oxydirt sich der Phosphor sehr leicht zu phosphoriger Säure (PO_3H_3); die dabei auftretenden weissen Dämpfe enthalten Ammoniumnitrit ($NO_2 . NH_4$), Ozon und Wasserstoffhyperoxyd. Sein Geruch gleicht dem des Ozons. Er leuchtet im Dunkeln an der Luft. Auch in andern Gasen vermag der Phosphor zu leuchten, aber nur in solchen, die Sauerstoff enthalten; es beruht daher das Leuchten wahrscheinlich auf einer Oxydation.

Eine andere Modification — der rothe oder amorphe Phosphor — besitzt ganz andere Eigenschaften als der gewöhnliche. Er stellt ein rothbraunes amorphes Pulver dar, vom specif. Gewicht 2,14. Er ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, leuchtet nicht und verändert sich nicht an der Luft und ist überhaupt sehr beständig. Während der gewöhnliche Phosphor sehr giftig ist, ist der amorphe Phosphor ganz unschädlich. Er ist in der Rothgluth nicht schmelzbar, selbst

nicht unter starkem Druck, und verdampft nur (über 260°) sehr langsam und auch nur theilweise, wobei die Dämpfe in gewöhnlichen Phosphor übergehen.

Zur Darstellung des rothen Phosphors erhitzt man gewöhnlichen Phosphor in eisernen Gefässen bei Luftabschluss auf 300° während einiger Minuten; eine langsame Umwandlung findet schon bei 250° statt. Die erhaltene Masse wird dann mit Schwefelkohlenstoff oder Natronlauge behandelt, um unveränderten gewöhnlichen Phosphor zu entziehen. Fügt man dem gewöhnlichen Phosphor etwas Jod hinzu, so geht die Umwandlung schon unter 200° vor sich.

Eine dritte Modification — der metallische Phosphor — entsteht, wenn man amorphen Phosphor in einer luftleeren zugeschmolzenen Glasröhre auf 530° erhitzt; es sublimiren dann in den obern, weniger erhitzten Theil der Röhre mikroskopische Nadeln. Leichter erhält man ihn wenn man Phosphor mit Blei in einer zugeschmolzenen Röhre zur Rothgluth erhitzt. Das geschmolzene Blei löst den Phosphor und scheidet ihn beim Erkalten in schwarzen, metallglänzenden Krystallen aus. Der metallische Phosphor hat das specif. Gewicht 2,34, verdampft nur schwierig und ist noch weniger activ als der amorphe.

Das Spectrum der Phosphordämpfe charakterisirt sich durch zwei grüne Linien. Leitet man Wasserstoffgas über ein kleines Stückchen Phosphor, das in einer Glasröhre erwärmt wird, so brennt der entweichende Wasserstoff in Folge seines Phosphorgehalts mit hellgrüner Flamme. Destillirt man gewöhnlichen Phosphor mit Wasser, so geht mit den Dämpfen Phosphor über, der im Dunkeln leuchtet; es dient dies Verfahren zur Nachweisung von Phosphor bei Phosphorvergiftungen.

Die Dampfdichte des Phosphors beträgt 62 ($H = 1$) oder 4,42 (Luft $= 1$), das Moleculargewicht daher 124. Da das Atomgewicht des Phosphors $= 31$ ist, so folgt daraus, dass das Molecül Phosphor im Dampfzustande aus 4 Atomen besteht: $P_4 = 124 (= 4 \times 31)$. Wir sahen, dass das Schwefelmolecül bei 500° aus 6 Atomen (S_6), bei 900° aber aus 2 Atomen (S_2) besteht. Bei dem Phosphor jedoch findet eine solche Dissociation nicht statt; selbst bei 1040° bleibt seine Dampfdichte unverändert.

Beim Verbrennen in Sauerstoff oder in der Luft bildet der Phosphor Phosphorpentoxyd (P_2O_5), Der gewöhnliche Phosphor entzündet sich schon bei 40°, wie auch durch schwache Reibung; der amorphe erst bei 260°. Auch unter Wasser vermag der gewöhnliche Phosphor mit heller Flamme zu brennen. Man erhitzt dazu einige Phosphorstückchen in einem Kölbchen mit Wasser bis zum Schmelzen und leitet einen Sauerstoffstrom durch das Wasser. Mit Chlor, Brom und Jod verbindet sich der gelbe Phosphor sehr energisch schon bei gewöhnlicher Temperatur; wirft man ein Stückchen Phosphor in ein Gefäss mit trockenem Chlorgas, so entzündet es sich sogleich. Der rothe Phosphor reagirt mit den Halogenen erst beim Erwärmen. Auch mit den meisten Metallen verbindet sich der Phosphor beim Erwärmen und scheidet einige Metalle aus der Lösung ihrer Salze aus. So fällt er aus einer Lösung von Silbernitrat Silber und Phosphorsilber (PAg_3); es dient daher diese Lösung als Gegengift bei Phosphorbrandwunden.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

PH_3. P_2H_4. P_4H_2.

Kocht man gelben Phosphor mit Kali- oder Natronlösung so entweicht an der Luft selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Da das entwickelte Gas in einem geschlossenen Gefässe mit Luft gemengt heftig explodirt, so verfährt man zu seiner Darstellung folgendermassen. Man füllt einen kleinen gläsernen Kolben fast bis oben mit wässriger Kalilösung an, bringt in denselben einige Phosphorstückchen und erhitzt auf einer Lampe (Fig. 47). Nachdem die Gasentwicklung begonnen und die Luft im Kolbenhalse verdrängt ist, schliesst man den Kolben mit dem die Gasableitungsröhre haltenden Korken. Das andere Ende der Röhre taucht man in warmes Wasser, um eine Verstopfung derselben durch übergerissenen und in der Kälte erstarrenden Phosphor zu verhindern. Jede aus dem Wasser aufsteigende Gasblase entzündet sich an der Luft und bildet aufsteigende weisse Nebelringe.

Das so erhaltene Gas besteht aus gasförmigem Phosphortrihydrür (PH_3) und Wasserstoff, welchem eine geringe Menge

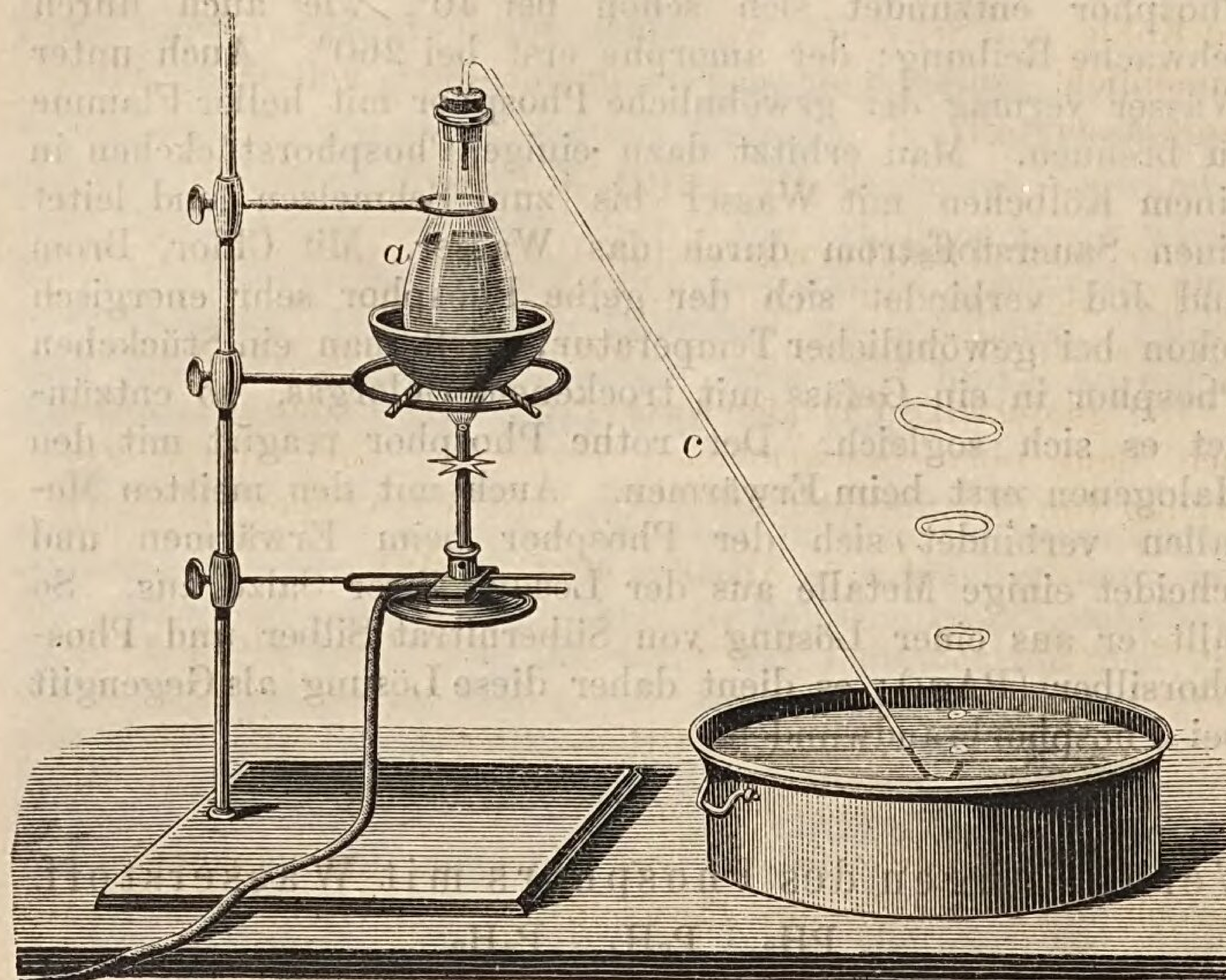


Fig. 47.

des flüssigen Körpers P_2H_4 beigemengt ist, dessen Gegenwart dem Gase die Selbstendzündlichkeit verleiht. Leitet man das Gas durch eine abgekühlte Röhre, so verdichtet sich in derselben der flüssige Phosphorwasserstoff P_2H_4 zu einer Flüssigkeit und das entweichende Gas ist nicht mehr selbstentzündlich. Aehnlich lässt sich die flüssige Verbindung abscheiden, wenn man das Gas durch Alkohol oder Aether leitet, durch welche die flüssige Verbindung P_2H_4 absorbirt wird.

Der **flüssige Phosphorwasserstoff** P_2H_4, welcher durch Abkühlen aus dem Gase abgeschieden wird, stellt eine farblose, in Wasser unlösliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit dar, welche bei 30° siedet. Er entzündet sich von selbst an der Luft und verbrennt mit grossem Glanze zu Phosphorpentoxyd und Wasser. Seine Gegenwart in brennbaren

Gasen, wie Wasserstoff, Grubengas, PH_3, ertheilt letzteren die Selbstentzündlichkeit. In Berührung mit einigen Körpern, wie Kohle und Schwefel, wie auch durch die Einwirkung von Sonnenlicht, zersetzt er sich in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff:

$$5P_2H_4 = 6PH_3 + P_4H_2.$$

Der **feste Phosphorwasserstoff** P_4H_2 ist ein gelbes Pulver, welches sich bei 160° und durch Stoss entzündet. Er bildet sich auch durch Zersetzung von Phosphorcalcium mit Salzsäure.

Der **gasförmige Phosphorwasserstoff** PH_3 bildet sich, ausser nach dem oben beschriebenen Verfahren, auch durch Zersetzung von Phosphorcalcium (P_2Ca_3) mit Wasser oder Salzsäure:

$$P_2Ca_3 + 3H_2O = 3CaO + 2PH_3.$$

Ferner beim Glühen von phosphoriger und unterphosphoriger Säure:

$$\underset{\text{Phosphorige Säure}}{4PO_3H_3} = PH_3 + \underset{\text{Phosphorsäure.}}{3PO_4H_3}$$

Es ist ein farbloses Gas von widrigem, knoblauchartigem Geruch, das in Alkohol etwas löslich ist. Seine Gasdichte beträgt 17 ($H = 1$) oder 1,185 (Luft $= 1$). Das reine, von P_2H_4 freie Gas entzündet sich erst bei 100°. Oxydationsmittel machen es durch Bildung von P_2H_4 wieder selbstentzündlich. Es ist äusserst giftig. Durch Erhitzen und durch Einwirkung electrischer Funken zersetzt sich PH_3 in Phosphor und Wasserstoff. Mit Chlorgas gemengt explodirt er heftig unter Bildung von Dreifach-Chlorphosphor und Chlorwasserstoff:

$$PH_3 + 3Cl_2 = PCl_3 + 3HCl.$$

Aehnlich dem Ammoniak besitzt der gasförmige Phosphorwasserstoff schwach basische Eigenschaften und vereinigt sich mit Jod- und Bromwasserstoff zu krystallinischen, dem Chlorammonium ähnlichen Verbindungen:

$$PH_3 + HJ = PH_4J.$$

Die Gruppe PH_4, welche in diesen Verbindungen die Rolle eines Metalles spielt, wird analog dem Ammonium (Seite 114)

Phosphonium genannt. Das **Jodphosphonium** PH_4J, welches am besten durch Zersetzung von Zweifach-Jodphosphor (PJ_2) mit einer geringen Menge Wasser dargestellt wird, sublimirt in farblosen, glänzenden, würfelähnlichen Rhomboëdern. Es raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in PH_3 und HJ. Mit Kalilauge zersetzt, giebt es ganz reines, nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas:

$$PH_4J + KHO = KJ + PH_3 + H_2O.$$

Molecularformel des Phosphorwasserstoffs; Atomgewicht des Phosphors. Die Analyse des gasförmigen Phosphorwasserstoffs zeigt, dass derselbe aus 1 Theile Wasserstoff und 10,33 Theilen Phosphor besteht. Wäre seine Molecularformel PH, so wäre das Atomgewicht des Phosphors = 10,33. Die volle Analogie des Phosphorwasserstoffs mit dem Ammoniak NH_3, wie überhaupt der Phosphorverbindungen mit den Stickstoffverbindungen, spricht indessen für die Formel PH_3. Das Atomgewicht des Phosphors ist daher 31 ($= 3 \times 10,33$) und das Moleculargewicht des gasförmigen Phosphorwasserstoffs = 34:

$$\begin{array}{rl} H_3 = & 3 \\ P = & 31 \\ \hline PH_3 = & 34 \end{array}$$

Diese Annahme wird durch die Gasdichte bestätigt. Entsprechend der Formel PH_3 müsste sie $^{34}/_2 = 17$ sein, — was auch der directe Versuch ergiebt. Ferner folgt aus der Formel PH_3, dass in 2 Volumen des Gases 3 Volume Wasserstoff enthalten sind. Zersetzt man das Gas in einem Eudiometer durch Durchleiten electrischer Funken, so findet man, dass das Volum sich $1^1/_2$ mal vergrössert; das Gas besteht dann aus reinem Wasserstoff, während der Phosphor im festen Zustande ausgeschieden ist. Da das Phosphormolecül im Gaszustande aus 4 Atomen besteht, so würde der ausgeschiedene Phosphor (31 Theile) in Dampfform $^1/_2$ Volum erfüllen; demnach sind in 2 Volumen PH_3 3 Volume H und $^1/_2$ Volum Phosphordampf enthalten.

Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen.

Der Phosphor vereinigt sich direct mit den Halogenen zu Verbindungen der Formen PX_3 und PX_5, wo X ein Halogenatom bedeutet.

Phosphortrichlorid PCl_3 oder **Phosphorchlorür**. Man leitet trockenes Clorgas über Phosphor, welcher in der Retorte D

(Fig. 48) schwach erhitzt wird. Der Phosphor entzündet sich im Chlorstrom und es destillirt Phosphortrichlorid über,

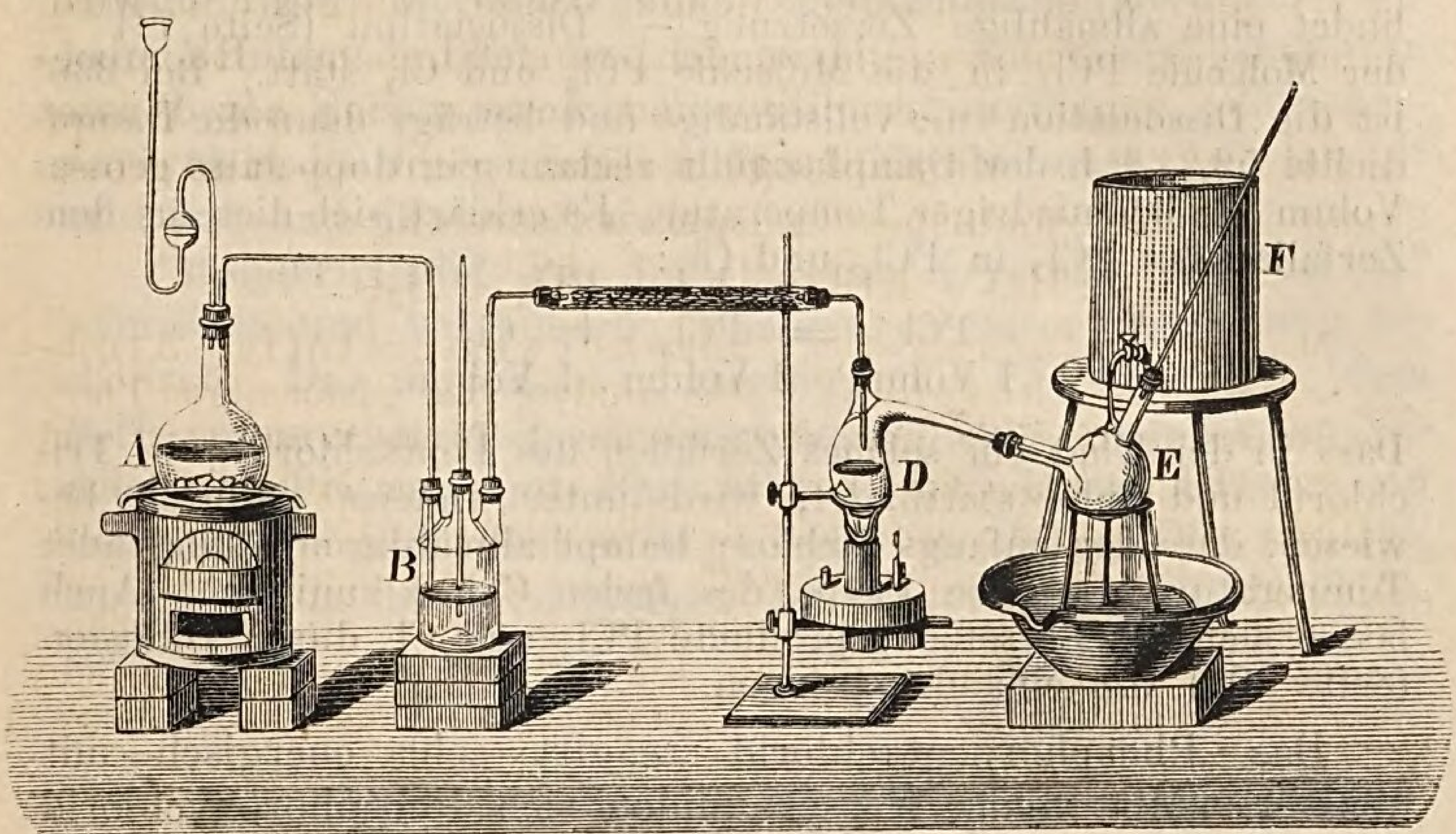


Fig. 48.

welches in der Vorlage E aufgefangen und verdichtet wird. Das Product wird durch nochmalige Destillation gereinigt. Das Phosphortrichlorid ist eine farblose, bei 74° siedende Flüssigkeit, von scharfem, eigenthümlichem Geruch. Ihr specifisches Gewicht beträgt 1,616 bei 0°. Sie raucht stark an der Luft, indem sie sich mit Wasser zu phosphoriger Säure und Salzsäure zersetzt:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Die Dampfdichte des Phosphortrichlorids beträgt 68,7 (H=1), entsprechend der Molecularformel $PCl_3 = 137,5$.

Phosphorpentachlorid PCl_5, oder **Phosphorchlorid**, entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf das flüssige Trichlorid. Es ist ein fester, krystallinischer, gelblichweisser Körper. Er raucht stark an der Luft und sublimirt beim Erhitzen ohne zu schmelzen, unter theilweiser Zersetzung in PCl_3 und Cl_2.

Bei niedrigeren Temperaturen (in einer Atmosphäre von Chlor) ist die Dampfdichte des Pentachlorids = 104,2 gefunden worden,

entsprechend der Molecularformel PCl_5 $\left(\frac{208,5}{2} = 104,2\right)$. Bei höheren Temperaturen nimmt die Dampfdichte beständig ab; es findet eine allmählige Zersetzung — Dissociation (Seite 74) — der Molecüle PCl_5 in die Molecüle PCl_3 und Cl_2 statt. Bei 336° ist die Dissociation eine vollständige und beträgt dann die Dampfdichte 52,2, d. h. der Dampf erfüllt alsdann ein doppelt so grosses Volum als bei niedriger Temperatur. Es erklärt sich dies aus dem Zerfallen des PCl_5 in PCl_3 und Cl_2:

$$\underset{\text{1 Volum}}{PCl_5} = \underset{\text{1 Volum}}{PCl_3} + \underset{\text{1 Volum.}}{Cl_2}$$

Dass in der That ein solches Zerfallen des Pentachlorids in Trichlorid und Chlor stattfindet, wird unter anderm dadurch bewiesen, dass der anfangs farblose Dampf allmählig mit steigender Temperatur die gelbe Farbe des freien Chlors annimmt. Auch lassen sich die Zersetzungsproducte PCl_3 und Cl_2 durch Diffusion (Seite 107) von einander trennen.

Das Phosphorpentachlorid reagirt sehr energisch mit Wasser. Mit wenig Wasser bilden sich Phosphoroxychlorid und Salzsäure:

$$PCl_5 + H_2O = PCl_3O + 2HCl.$$

Phosphoroxychlorid $POCl_3$ ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 1,7 bei 12°. Sie siedet bei 110° ohne Zersetzung. Ihre Dampfdichte beträgt 72,7, entsprechend der Molecularformel $POCl_3$ = 145,5. Mit Wasser zersetzt es sich in Phosphorsäure und Salzsäure:

$$POCl_3 + 3H_2O = PO_4H_3 + 3HCl.$$

Die Verbindungen des Phosphors mit Brom und Jod sind den Chlorverbindungen ganz analog. Man erhält sie durch Zusammenbringen der Bestandtheile in den durch die Formeln ausgedrückten Gewichtsverhältnissen. Da die Vereinigung eine äusserst energische ist, so verfährt man zweckmässig folgendermassen. Man löst den Phosphor in Schwefelkohlenstoff, fügt sehr allmählig die berechnete Menge Brom oder Jod hinzu und destillirt dann den flüchtigen Schwefelkohlenstoff ab.

Phosphortribromid PBr_3 ist eine bei 175° siedende, farblose Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 2,7. **Phosphorpentabromid** PBr_5 ist eine gelbe, krystallinische Substanz, die beim Erhitzen in PBr_3 und Br_2 zerfällt. Mit Wasser zersetzen sich beide Körper analog den Chlorverbindungen. **Phosphoroxybromid** $POBr_3$ ist eine farblose Krystallmasse, die bei 45° schmitzt und bei 195° siedet.

Phosphortrijodid PJ_3 bildet rothe Krystalle, die bei 55° schmelzen und bei höherer Temperatur unter Zersetzung destilliren. Das sogenannte **Phosphorjodür**, PJ_2 oder P_2J_4 (dem P_2H_4 entsprechend), krystallisirt in schönen, orangerothen Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 110°. Durch Einwirkung von wenig Wasser wird es in phosphorige Säure, PH_3 und HJ, welche beide letzteren Körper Jodphosphonium PH_4J bilden, zersetzt.

3. Arsen.

As = 75 As_4 = 300 Dampfdichte 150.

Das Arsen ist ein völliges Analogon des Phosphors, besitzt aber schon einen etwas metallischen Charakter. Im freien Zustande ist es metallähnlich.

Das Arsen (Arsenicum) findet sich in der Natur im freien Zustande gediegen vor (Scherbenkobalt); häufiger in Verbindung mit Schwefel (Realgar, Auripigment), mit Sauerstoff (Arsenikblüthe As_2O_3) und mit Metallen (Arsenikkies FeSAs, Glanzkobald CoSAs). Zur Darstellung des Arsens erhitzt man Arsenikkies mit etwas Eisen, wobei freies Arsen sublimirt. Oder man erhitzt, nach der allgemeinen Methode zur Darstellung der Metalle aus ihren Oxyden, Arsentrioxyd (Arsenikblüthe) mit Kohle:

$$As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO.$$

Das Arsen tritt in zwei Modificationen auf. Das a m o r p h e A r s e n, Scherbenkobalt genannt, bildet eine amorphe, fast glanzlose, schwarze Masse, vom specifischen Gewicht 4,71. Es ist spröde und lässt sich leicht pulvern. Das k r y s t a l l i n i s c h e A r s e n, durch andauerndes Erhitzen auf 210—220°

erhalten, bildet stahlgraue hexagonale Rhomboëder von starkem Metallglanz; sein specifisches Gewicht beträgt 5,7.

Das Arsen verflüchtigt sich bei 180° ohne vorher zu schmelzen; unter starkem Druck, in einer zugeschmolzenen Röhre, ist es schmelzbar. Der Dampf hat eine citronengelbe Farbe. Die Dampfdichte beträgt 150 (H = 1), das Moleculargewicht daher 300. Da das Atomgewicht des Arsens = 75 ist, so folgt daraus, dass das Gasmolecül des Arsen, ähnlich dem des Phosphors, aus 4 Atomen besteht (As_4 = 300 = 4 × 75).

An trockener Luft verändert sich das Arsen nicht. Erhitzt verbrennt es mit bläulicher Flamme unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruchs zu Arsentrioxyd (As_2O_3). Es verbindet sich direct mit den meisten Elementen. Wirft man gepulvertes Arsen in Chlorgas, so entzündet es sich. Mit den Metallen vereinigt es sich zu Arsenmetallen.

Es ist bemerkenswerth, dass das Arsen, welches zur Stickstoffgruppe gehört und meistens ganz anders zusammengesetzte Verbindungen bildet als der Schwefel, in den Metallverbindungen dem Schwefel analog ist. So haben die Schwefel- und Arsenmetalle ähnliche Formeln, sind mit einander isomorph und können sich in ihnen Schwefel und Arsen gegenseitig in atomistischen Verhältnissen ersetzen; z. B. FeS_2, $FeAs_2$ und Fe(SAs).

Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff.

Arsenwasserstoff, AsH_3 = 78. Aehnlich dem Stickstoff und Phosphor, bildet das Arsen mit 3 Atomen Wasserstoff eine gasförmige Verbindung. Man erhält sie in reinem Zustande durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf eine Legirung von Zink mit Arsen:

$$As_2Zn_3 + 6HCl = 3ZnCl_2 + 2AsH_3.$$

Sie bildet sich ebenfalls bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) auf viele Arsenverbindungen, wie z. B. Arsentrioxyd:

$$As_2O_3 + 6H_2 = 2AsH_3 + 3H_2O.$$

Der Arsenwasserstoff ist ein farbloses Gas von starkem, knoblauchartigem Geruch und äusserst giftiger Wirkung, welches bei — 40° sich zu einer Flüssigkeit condensirt. Seine Gasdichte beträgt 39 (H = 1) oder 2,69 (Luft = 1). Angezündet brennt der Arsenwasserstoff mit bläulichweisser Flamme unter Entwickelung weisser Dämpfe von Arsentrioxyd:

$$2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O.$$

Durch schwache Glühhitze, wie auch durch electrische Funken wird er in Arsen und Wasserstoff zerlegt; leitet man das Gas durch eine erhitzte Glasröhre, so setzt sich das ausgeschiedene Arsen hinter der erhitzten Stelle als metallisch glänzender Ueberzug ab (Arsenspiegel). Hält man in die Flamme des Gases einen kalten Körper, wie z. B. einen Porzellanscherben, so setzt sich das durch die Hitze ausgeschiedene Arsen als schwarzer Anflug ab (Arsenflecken). In seinem chemischen Verhalten ist der Arsenwasserstoff dem PH_3 sehr ähnlich, er besitzt aber kaum mehr basische Eigenschaften und giebt mit den Halogenwasserstoffen keine Verbindungen.

Der Analyse nach besteht der Arsenwasserstoff aus 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 25 Theilen Arsen. Wenn man ihm, seiner Analogie mit PH_3 wegen, die Formel AsH_3 zuschreibt, so ist das Atomgewicht des Arsen 75 (= 3 × 25) und das Moleculargewicht des AsH_3 = 78. Demnach muss die Gasdichte $^{78}/_2 = 39$ sein, was durch den Versuch bestätigt wird. Ferner folgt aus der Formel, dass in 2 Volumen AsH_3 3 Volume Wasserstoff enthalten sind. Man überzeugt sich davon leicht, wenn man das Gas in einem Eudiometer durch Durchleiten electrischer Funken zerlegt (vgl. S. 124).

Verfahren von Marsh zur Auffindung von Arsen. Auf Grund der oben beschriebenen Bildungsweise des Arsenwasserstoffs und seiner charakteristischen Eigenschaften, lässt sich das Arsen in seinen Verbindungen sehr leicht auf folgende Weise nachweisen — eine Aufgabe, welche der Giftigkeit des Arsens wegen sehr wichtig ist. Man entwickelt in einer Flasche a (Fig. 49) Wasserstoff durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Zink und fügt dann durch die Trichterröhre etwas einer Lösung der auf Arsen zu prüfenden Substanz zu. Das entwickelte Gas, ein Gemenge von Wasserstoff und AsH_3, wird in der Röhre c vermittelst

Chlorcalcium getrocknet und entweicht durch die schwer schmelzbare Glasröhre d, welche an mehreren Stellen durch

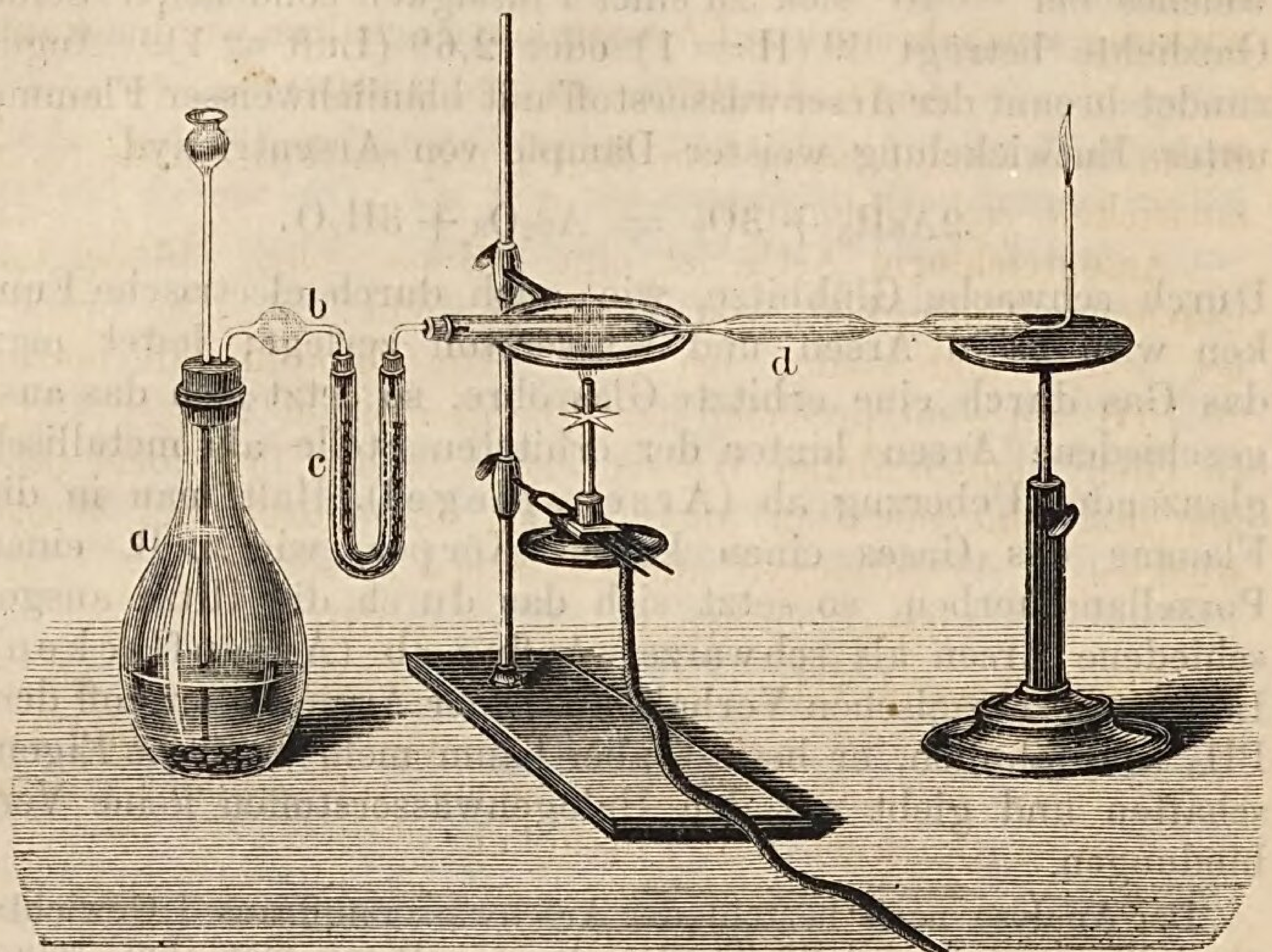


Fig. 49.

Ausziehen verengt ist. Entzündet man den entweichenden Wasserstoff (nachdem vorher alle Luft aus dem Gefässe verdrängt ist!), so brennt er, falls AsH_3 zugegen, mit bläulichweisser Flamme und Ausscheidung weisser Dämpfe. Hält man in die Flamme eine kalte Porzellanschale, so erhält man auf derselben dunkle Arsenflecke (siehe oben). Erhitzt man ferner die Röhre d (wie auf Fig. 49 angegeben), so bildet sich an der nächstliegenden Verengung ein Arsenspiegel. Nach diesem Verfahren lassen sich leicht die geringsten Spuren Arsen auffinden.

Verbindungen des Arsens mit den Halogenen.

Die Halogen-Verbindungen des Arsens sind denen des Phosphors ganz analog und bilden sich durch directe Vereinigung der Bestandtheile; doch sind die der Formel AsX_5

entsprechenden Verbindungen (vgl. Seite 124) nicht bekannt. Der schon metallische Charakter des Arsens äussert sich darin, dass das Chlorarsen, ähnlich wie die Chlormetalle, durch Einwirkung von Salzsäure auf Arsentrioxyd erhalten werden kann:

$$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O.$$

Kocht man eine Lösung von As_2O_3 mit starker Salzsäure, so entwickelt sich Chlorarsen.

Arsentrichlorid $AsCl_3$ ist eine farblose, ölige, an der Luft rauchende Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 2,2. Sie erstarrt bei -30^0 und siedet bei 134^0. Die Dampfdichte beträgt 90,7 (H = 1), entsprechend der Molecularformel $AsCl_3 = 181,5$. In einer kleinen Menge Wasser löst sich das Trichlorid (ähnlich den Chlormetallen) unverändert auf; durch viel Wasser wird es in Arsentrioxyd und Salzsäure zersetzt:

$$2AsCl_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 6HCl.$$

Arsentribromid $AsBr_3$ ist eine weisse krystallinische Masse, die bei 20^0 schmilzt und bei 220^0 siedet. **Arsentrijodid** AsJ_3 bildet rothe Krystalle. **Arsentrifluorid** $AsFl_3$ bildet eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit.

4. Antimon.

Sb = 122.

Der metallische Charakter, der schon beim Arsen zum Vorschein kam, äussert sich noch deutlicher am Antimon, welches zu gleicher Zeit die volle Analogie mit den metalloiden Elementen Arsen und Phosphor beibehält. Seinen physikalischen Eigenschaften nach ist das Antimon schon ganz Metall.

Das Antimon (Stibium) findet sich in der Natur hauptsächlich in Verbindung mit Schwefel als Grauspiessglanzerz (Sb_2S_3) und in Verbindung mit Schwefel und Metallen, fast stets von Arsen begleitet, in vielen Erzen vor. Zu seiner Darstellung wird Grauspiessglanzerz in Flammenöfen geröstet, d. h. bei Luftzutritt erhitzt, wobei der Schwefel verbrennt und Antimontrioxyd hinterbleibt:

$$Sb_2S_3 + 9O = Sb_2O_3 + 3SO_2.$$

Das hinterbliebene Oxyd wird dann mit Kohle geglüht, wodurch das freie Metall reducirt wird (allgemeines Verfahren zur Abscheidung der Metalle). Man kann auch das Antimon aus dem Schwefelantimon durch Erhitzen mit Eisen abscheiden, welches sich mit dem Schwefel verbindet:

$$Sb_2S_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeS.$$

Das so erhaltene verkäufliche rohe Antimon wird im Laboratorium in der Art gereinigt, dass man es mit etwas Salpeter schmilzt, wodurch beigemengtes Arsen, Schwefel und Blei entfernt werden. Chemisch reines Antimon erhält man durch Reduction von reinem Antimonoxyd.

Das Antimon ist ein silberweisses, stark glänzendes Metall von blättrig-krystallinischer Structur; specif. Gewicht = 6,715. Es krystallisirt wie das Arsen in Rhomboëdern, ist sehr spröde und lässt sich leicht stossen. Es schmilzt bei 430^0 und destillirt in der Weissglühhitze. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht an der Luft, beim Erhitzen verbrennt es mit bläulicher Flamme unter Bildung weisser Dämpfe von Antimonoxyd (Sb_2O_3). Gleich dem Phosphor verbindet es sich direct mit den Halogenen; gepulvertes Antimon entzündet sich in Chlorgas. In Salzsäure ist es unlöslich, durch Salpetersäure wird es zu Antimonoxyd oxydirt.

Antimonwasserstoff SbH_3 bildet sich ganz auf dieselbe Weise wie Arsenwasserstoff und ist letzterem äusserst ähnlich; man hat es bis jetzt nur gemengt mit Wasserstoff erhalten. Es ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem Geruch, welches angezündet mit grünlich weisser Flamme brennt, unter Ausscheidung weisser Dämpfe von Antimonoxyd. Durch Glühhitze wird es in Antimon und Wasserstoff zersetzt. Im Apparate von Marsh (Fig. 49, Seite 130) giebt es, ähnlich wie der Arsenwasserstoff, einen metallischen Antimonspiegel und Antimonflecke. Der Antimonspiegel unterscheidet sich vom Arsenspiegel durch seine schwarze Farbe, geringen Glanz, seine Unlöslichkeit in einer Lösung von Natriumhypochlorit (ClONa); ferner durch seine geringe Flüchtigkeit im Wasserstoffstrom.

Verbindungen des Antimons mit den Halogenen.

Antimontrichlorid $SbCl_3$, oder Antimonchlorür, bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Antimon oder Schwefelantimon (Sb_2S_3), oder geeigneter durch Lösen von Antimonoxyd oder Schwefelantimon in starker Salzsäure:

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S.$$

Die Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand destillirt.

Es ist eine farblose, blättrig krystallinische, weiche Masse (*Butyrum Antimonii*), welche bei 73° schmilzt und bei 223° siedet. Die Dampfdichte beträgt 114,2 (H = 1), entsprechend der Molecularformel $SbCl_3 = 228{,}5$. An der Luft zieht das Antimonchlorür Wasser an und zerfliesst. In mit Salzsäure angesäuertem Wasser löst es sich unverändert. Durch viel Wasser wird es zersetzt; die Lösung trübt sich und es scheidet sich ein weisses Pulver — Algarothpulver genannt — aus:

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl.$$

Die Zusammensetzung des Algarothpulvers ist je nach den Bedingungen seiner Darstellung verschieden und entspricht meist der Formel $2(SbOCl).Sb_2O_3$. Das reine **Antimonoxychlorid** $SbOCl$, durch Erhitzen von $SbCl_3$ mit Alkohol erhalten, bildet farblose Krystalle und wird durch Wasser weiter zersetzt.

Antimonpentachlorid $SbCl_5$, oder Antimonchlorid, entsteht durch Einwirkung überschüssigen Chlors auf Antimon oder $SbCl_3$, und bildet eine gelbliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche bei 0° krystallinisch erstarrt. Beim Erhitzen zerfällt es theilweise, ähnlich wie PCl_5, in $SbCl_3$ und Cl_2:

$$\begin{array}{ccccc} SbCl_5 & = & SbCl_3 & + & Cl_2 \\ \text{1 Volum} & & \text{1 Volum} & & \text{1 Volum.} \end{array}$$

Durch Wasser wird das Pentachlorid in Pyroantimonsäure ($Sb_2O_7H_4$) und Salzsäure zerlegt.

Antimontribromid $SbBr_3$ ist ein weisser krystallinischer Körper, der bei 94° schmilzt und bei 270° destillirt. **Antimontrijodid** SbJ_3 ist ein rother Körper.

Zu der Gruppe: Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon gehört noch das Wismuth, welches durchaus ähnlich constituirte Verbindungen bildet, wie $BiCl_3$, BiJ_3, $BiOCl$. Indessen überwiegt der metallische Charakter des Wismuths schon bedeutend den metalloiden. So verbindet sich das Wismuth nicht mit Wasserstoff, und das Wismuthoxyd Bi_2O_3, welches dem säurebildenden Arsentrioxyd As_2O_3 ganz ähnlich zusammengesetzt ist, besitzt nur basische Eigenschaften. Wir werden daher das Wismuth und seine Verbindungen bei den Metallen betrachten.

Vanadin. Niob. Tantal.

$Vd = 51$ $Nb = 95$ $Ta = 182$.

In naher Beziehung zu der Gruppe des Phosphors stehen 3 seltene Elemente, das Vanadin, Niob und Tantal. Sie bilden ganz ähnliche Verbindungen wie die Elemente der Phosphorgruppe, besitzen aber einen mehr metallischen Charakter und verbinden sich nicht mit Wasserstoff. Anderseits zeigen diese Elemente manche Aehnlichkeit mit Chrom, Eisen und Wolfram, von welchen sie in ihren natürlichen Verbindungen häufig begleitet werden (vgl. das periodische System der Elemente).

Das **Vanadin** findet sich in der Natur hauptsächlich in Form von Salzen der Vanadinsäure (Vanadinbleierz) und in einigen Eisenerzen. In freiem Zustande ist es nur schwierig rein darzustellen und bildet ein weisslich graues metallglänzendes Pulver vom specif. Gewicht 5,5. Es ist schwer schmelzbar und verändert sich nicht an der Luft. Erhitzt verbrennt es zu Vd_2O_5.

Vanadintrichlorid $VdCl_3$ bildet rothe Tafeln, die an der Luft leicht zerfliessen; es ist nicht flüchtig.

Vanadinoxychlorid $VdOCl_3$ entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von Vd_2O_3 und Kohle in Chlorgas und bildet eine citronengelbe Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 1,84, die bei 120° siedet. Sie raucht stark an der Luft und zersetzt sich mit Wasser (analog dem Phosphoroxychlorid) in Vanadinsäure und Salzsäure. Die Dampfdichte beträgt 85 ($VdOCl_3 = 173$)

Vanadinoxyd Vd_2O_3 wird durch Glühen von Vd_2O_5 im Wasserstoffstrom erhalten und bildet ein schwarzes Pulver. Mit Sauerstoff vereinigt es sich zu Vd_2O_5.

Vanadinpentoxyd Vd_2O_5, oder Vanadinsäureanhydrid, durch Schmelzen der natürlichen Vanadinverbindungen mit Salpeter und weitere Behandlung darstellbar, ist eine braune Masse. Es löst sich in den Alkalien und bildet mit Metallen Salze der Vanadinsäure VdO_4H_3 und der Metavanadinsäure VdO_3H (vgl. Sauerstoffverbindungen des Phosphors).

Alle diese Verbindungen sind denen der Elemente der Phosphorgruppe ganz analog constituirt. Ausser ihnen bildet das Vanadin aber noch andere Verbindungen, welche denen des Schwefels und Chroms analog zusammengesetzt sind. Zu Letzteren gehören das Dichlorid $VdCl_2$ und das Vanadintetrachlorid $VdCl_4$, ferner Vanadinoxydul VdO, Vanadindioxyd VdO_2 und $VdOCl^2$. Das Vanadintetrachlorid $VdCl_4$ ist eine rothbraune, bei 154° siedende Flüssigkeit; seine Dampfdichte beträgt 96 ($VdCl_4 = 192$).

Niob = Nb und **Tantal** = Ta sind in freiem Zustande nicht bekannt. Die Chlorverbindungen $NbCl_5$ und $TaCl_5$ sind flüchtig und werden durch Wasser zersetzt. Die Oxyde Nb_2O_5 und Ta_2O_5 bilden mit Basen Salze der Niobsäure NiO_4H_3 und Tantalsäure TaO_4H_3.

Zusammenstellung der Elemente der Stickstoffgruppe.

Die hierher gehörenden Elemente: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth zeigen ähnliche graduelle Verschiedenheiten in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie die Elemente der Chlor- und Sauerstoffgruppe — und zwar steht diese Gradation in enger Beziehung zu den Atomgewichten. Mit Erhöhung des Atomgewichtes condensirt sich die Substanz, verringert sich ihre Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit und tritt der metallische Charakter immer mehr zum Vorschein:

	N.	P.	As.	Sb.
Atomgewicht	14	31	75	122
Specif. Gewicht	—	1,8 u. 2,1	4,7 u. 5,7	6,7
Schmelzpunkt	—	44°	Rothglühhitze	
Dampfdichte	0,972	4,32	10,3	—

Mit Ausnahme des schon ganz metallischen Wismuths geben die 4 ersten Elemente mit 3 Atomen Wasserstoff gasförmige Verbindungen. Das Ammoniak NH_3 hat stark basische Eigenschaften und vereinigt sich mit allen Säuren zu Ammoniumsalzen; der Phosphorwasserstoff PH_3 verbindet sich nur mit HBr und HJ zu salzartigen Verbindungen. AsH_3 und

SbH_3 zeigen keine basischen Eigenschaften mehr. Es giebt jedoch Verbindungen des Arsens und Antimons, wie auch der beiden vorhergehenden Elemente, mit Kohlenwasserstoffgruppen (z. B. mit CH_3 und C_2H_5), welche den Wasserstoffverbindungen analog constituirt und sehr ähnlich sind. Diese Körper (wie $As(CH_3)_3$ und $Sb(CH_3)_3$), die in der organischen Chemie abgehandelt werden, haben basische Eigenschaften und bilden den Ammoniumsalzen entsprechende Verbindungen.

Gruppe des Kohlenstoffs.

Zu dieser Gruppe gehören die beiden Metalloide Kohlenstoff und Silicium und das Metall Zinn.

1. Kohlenstoff

$C = 12.$

Im freien Zustande findet sich der Kohlenstoff in der Natur als Diamant und Graphit. Er bildet den wesentlichsten Bestandtheil aller dem Thierreich und Pflanzenreich entstammenden, sogenannten organischen Substanzen, und ist namentlich in den fossilen, durch langsame Verwesung von Pflanzenstoffen entstandenen Produkten — im Torf, in der Braunkohle, der Steinkohle und im Anthracit — enthalten. In Verbindung mit Wasserstoff bildet er die sogenannten mineralischen Oele und Pecharten — das Steinöl oder Petroleum und den Asphalt. Ferner findet sich der Kohlenstoff als Kohlendioxyd (CO_2) in der Luft und bildet in Form kohlensaurer Salze (als Marmor, Kalkstein, Dolomit) viele Mineralien und ganze Gebirgsformationen.

Der Kohlenstoff tritt in freiem Zustande in verschiedenen allotropischen Modificationen auf, welche man auf die drei Hauptvarietäten: D i a m a n t, G r a p h i t und a m o r p h e K o h l e zurückführen kann. In allen diesen Formen ist der Kohlenstoff ein fester, selbst bei den höchsten Temperaturen nicht schmelzbarer und nicht flüchtiger Körper — was nur durch

die Annahme erklärt werden kann, dass die Molecüle des freien Kohlenstoffs aus einer grossen Anzahl mit einander verbundener Atome des elementaren Kohlenstoffs zusammengesetzt sind (vgl. S. 88). Ihrem chemischen Verhalten nach sind alle Modificationon des Kohlenstoffs sehr beständig und wenig reactionsfähig. Beim Verbrennen bilden alle Kohlendioxydgas.

1) Der Diamant kommt in einigen Gegenden (in Indien, Brasilien, Süd-Afrika) im angeschwemmten Boden, seltener in Glimmerschiefer eingewachsen vor. Er besitzt starken Glanz, grosses Lichtbrechungsvermögen und von allen Körpern die grösste Härte. Krystallisirt in Formen des regulären Systems, meist in Rhombendodecaëdern, selten in Octaëdern. Gewöhnlich ist er ganz farblos und durchsichtig, zuweilen aber auch durch Beimengungen gefärbt. Sein spec. Gewicht beträgt 3,5. Nur bei der grössten Hitze, zwischen den Polen einer starken galvanischen Batterie, erweicht er etwas und verwandelt sich in eine graphitähnliche Masse. In Sauerstoffgas erhitzt verbrennt er zu Kohlendioxydgas. Durch die Einwirkung eines Gemenges von Salpetersäure und Kaliumchlorat wird er fast gar nicht angegriffen.

2) Der Graphit charakterisirt sich durch seine Fähigkeit mit einem Gemenge von Salpetersäure und Kaliumchlorat erhitzt Graphitsäure — mit Kaliumpermanganat oxydirt Mellithsäure zu geben. Der natürliche Graphit findet sich in den ältesten Gebirgsarten abgelagert vor, von vorzüglicher Qualität namentlich am Altai in Sibirien. Er kommt zuweilen krystallisirt in sechsseitigen Tafeln vor, meist aber als amorphe, grauschwarze, glänzende weiche Masse, welche zu Bleistiften verwandt wird. Specif. Gewicht = 2,25. Er leitet gut die Wärme und Electricität. Er verändert sich nicht (bei Luftabschluss) selbst bei den höchsten Temperaturen; im Sauerstoffstrom erhitzt verbrennt er meist schwieriger als der Diamant zu Kohlendioxyd, unter Rücklassung von 2—5% Asche. Zur Reinigung der schlechteren, viele Beimengungen enthaltenden Graphitarten, werden sie in Pulverform mit Kaliumchlorat gemengt und mit Schwefelsäure erhitzt; das Produkt wird mit Wasser ausgewaschen und der Rückstand geglüht (Brody'scher Graphit).

Künstlich lässt sich Graphit durch Schmelzen von amorpher Kohle mit Eisen erhalten; beim Erkalten des Eisens scheidet sich ein Theil des aufgelösten Kohlenstoffs in hexogonalen glänzenden Blättchen aus.

3) Amorphe Kohle wird durch Verkohlung organischer (kohlenstoffhaltiger) Substanzen erhalten und findet sich fossil vor. Durch Einwirkung von Salpetersäure und Kaliumchlorat wird sie schon in der Kälte in braune, in Wasser lösliche Körper verwan-

delt. Die reinste amorphe Kohle ist der Kienruss, welcher durch unvollständige Verbrennung sehr kohlenstoffreicher Harze und Oele (wie Terpentinöl) gewonnen wird. Die Gaskohle, auch metallische Kohle genannt, welche sich bei der Gasfabrication in den glühenden Röhren absetzt, ist sehr hart, besitzt metallischen Glanz und leitet gut die Electricität, weshalb sie auch zu galvanischen Batterien benutzt wird. Die Coaks, durch Glühen von Steinkohlen erhalten, bilden eine zusammengesinterte Masse, die Wärme und Electricität gut leitet. Die Holzkohle ist sehr porös und besitzt die Fähigkeit viele Gase und Dämpfe zu absorbiren. So werden durch 1 Volum Holzkohle 90 Volum NH_3, 55 Volum H_2S, 9 Volum O verschluckt; bei 100° und unter der Luftpumpe werden die absorbirten Gase wieder frei. Ferner absorbirt die Holzkohle viele riechende Substanzen und Fäulnissstoffe und wird daher als Desinfectionsmittel angewandt. Die Thierkohle, durch Verkohlung thierischer Stoffe erhalten (Knochenkohle, Blutkohle), besitzt in hohem Grade die Fähigkeit, viele Farbstoffe ihren Lösungen zu entziehen und dient daher im Laboratorium und in der Technik zum Entfärben dunkler Lösungen.

Alle diese Kohlenarten enthalten, in geringerer oder grösserer Menge, Stickstoff, Wasserstoff und mineralische Substanzen, welche beim Verbrennen in Form von Asche zurückbleiben. Durch Behandeln der Kohle mit Salzsäure lassen sich fast alle mineralischen Bestandtheile ausziehen.

Die fossilen Kohlenarten, Steinkohle, Braunkohle, Torf, sind die Produkte einer eigenthümlichen, langsamen Verwesung des Holzfaserstoffs, welcher hierbei allmählig Sauerstoff und Wasserstoff ausscheidet und sich an Kohlenstoff bereichert. Die Steinkohle enthält bis zu 90%, die Braunkohle bis zu 70% Kohlenstoff. Die an Kohlenstoff reichste fossile Kohle, das letzte Produkt der Umwandlung, bildet der Anthracit, der alle organische Structur verloren hat und 96—98% Kohlenstoff enthält.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff.

Der Kohlenstoff bildet mit dem Wasserstoff eine unbegränzte Menge von Verbindungen, in welche auch alle anderen Elemente, namentlich Sauerstoff und Stickstoff eintreten können. Diese Kohlenstoffverbindungen sind organische Verbindungen genannt worden, weil sie früher ausschliesslich aus den Pflanzen- und Thierorganismen gewonnen wurden, und man der Ansicht war, dass dieselben unter dem Ein-

fluss anderer Kräfte entständen als die mineralischen Substanzen. Gegenwärtig stellt man die meisten Kohlenstoffverbindungen künstlich aus den Elementen nach einfachen synthetischen Methoden dar; wir wissen, dass dieselben sich nicht wesentlich von den mineralischen Substanzen unterscheiden. Es müsste daher die Beschreibung der Kohlenstoffverbindungen in das allgemeine System der chemischen Körper eingereiht werden. Indessen ist das, ohne die Uebersichtlichkeit einer todten Systematik zu opfern, nicht gut ausführbar. Die Kohlenstoffverbindungen sind so zahlreich und besitzen so manche Eigenthümlichkeiten, dass es aus didactischen Gründen geboten erscheint, sie gesondert von den anderen Verbindungen in einem besonderen Theile der Chemie abzuhandeln, welchen man, dem alten Brauche nach, organische Chemie nennt. Im Gegensatze hierzu bezeichnet man die Chemie aller anderen Körper als anorganische Chemie. Es werden daher hier nur die einfachsten Kohlenstoffverbindungen betrachtet werden.

Die directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff findet nur unter dem Einflusse eines electrischen Flammenbogens statt, wobei Acetylen (C_2H_2) gebildet wird. Alle anderen Kohlenwasserstoff-Verbindungen werden indirect nach verschiedenen Methoden erhalten.

Methan oder **Grubengas** CH_4. Dieser einfachste, nur 1 Atom Kohlenstoff enthaltende Kohlenwasserstoff bildet sich bei der Fäulniss organischer Substanzen unter Wasser (in Sümpfen und in Kohlenbergwerken) und scheidet sich in manchen Gegenden in grossen Mengen aus der Erde aus (so bei Baku am Caspischen Meere). Synthetisch entsteht er, unter Anderem, beim Ueberleiten der Dämpfe von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff über glühende Kupferspähne:

$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu = 4Cu_2S + CH_4 .$$

Zu seiner Darstellung erhitzt man ein Gemenge von essigsaurem Natrium mit Aetznatron:

$$C_2H_3NaO_2 + NaOH = CH_4 + CO_3Na_2 .$$

Das Methan oder Grubengas ist ein farbloses, geruchloses,

in Wasser unlösliches Gas, das noch nicht verdichtet werden konnte. Angezündet brennt es mit schwach leuchtender Flamme. Mit 2 Volumen Sauerstoff (oder 10 Volumen Luft) giebt es ein heftig explodirendes Gemenge (schlagende Wetter in Kohlengruben):

$$\underset{\text{1 Volum}}{CH_4} + \underset{\text{2 Volume}}{2O_2} = \underset{\text{1 Volum}}{CO_2} + \underset{\text{2 Volume.}}{2H_2O}$$

Molecularformel des Methans. Atomgewicht des Kohlenstoffs. Die quantitative Analyse des Methans ergiebt, dass in demselben auf 1 Theil Wasserstoff 3 Theile Kohlenstoff enthalten sind. Wäre die Formel des Methans CH (analog der des Chlorwasserstoff), so wäre das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 3. Entspräche sie der Formel des Wassers (OH_2), so wäre C = 6 u. s. w. (vgl. Seite 77):

H = 1	2H = 2	3H = 3	4H = 4
C = 3	C = 6	C = 9	C = 12
CH = 4	CH_2 = 8	CH_3 = 12	CH_4 = 16.

Die Analyse giebt hier keine Entscheidung. Wir können auch nicht das Atomgewicht des Kohlenstoffs aus seiner Dampfdichte ableiten, da der Kohlenstoff nicht flüchtig ist; dagegen lässt es sich leicht aus der Gasdichte des Methans erschliessen. Die Gasdichte beträgt 8 (H = 1) daher das Moleculargewicht des Methans = 16. In 16 Gewichtstheilen des Methans sind 4 Gewichtstheile, also 4 Atome Wasserstoff und 12 Theile Kohlenstoff enthalten. Das Atomgewicht des Kohlenstoffs ist daher, unter der Annahme, dass im Methan nur 1 Atom Kohlenstoff enthalten, = 12:

4 Atome Wasserstoff	H_4	= 4
1 Atom Kohlenstoff	C	= 12
1 Molecül Methan	CH_4	= 16.

Dass in der That das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 12 ist, wird dadurch bewiesen, dass von allen den unzähligen Kohlenstoffverbindungen keine im Molecül weniger als 12 Gewichtstheile Kohlenstoff enthält.

Aus der Formel CH_4 folgt, dass in 2 Volumen Methangas 4 Volume Wasserstoff enthalten sind. Es lässt sich das indirect durch eine Verbrennung des Methan mit Sauerstoff im Eudiometer nachweisen (vgl. Seite 104). 4 Atome Wasserstoff geben 2 Molecüle Wasser, 1 Atom Kohlenstoff giebt 1 Molecül CO_2. Die Volumverhältnisse bei der Verbrennung von CH_4 in Sauerstoff werden daher durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underset{\text{1 Volum}}{CH_4} + \underset{\text{2 Volume}}{2O_2} = \underset{\text{1 Volum}}{CO_2} + \underset{\text{2 Volume.}}{2H_2O}$$

In 2 Volumen Wasserdampf sind 2 Volume Wasserstoff enthalten, daher in 2 Volumen CH_4 4 Volume H. Das Ergebniss der eudiometrischen Analyse bestätigt diese Schlüsse.

Aethan oder **Aethylwasserstoff** C_2H_6 bildet sich, unter Anderm, bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf Chloraethyl: $C_2H_5Cl + H_2 = C_2H_6 + HCl$, oder bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Jodmethyl CH_3J:

$$2CH_3J + Na_2 = C_2H_6 + 2NaCJ.$$

Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Gas, welches angezündet mit schwach leuchtender Flamme brennt. Seine Gasdichte beträgt 15 (H = 1), oder 1,036 (Luft = 1), entsprechend der Molecularformel $C_2H_6 = 30$.

Ausser dem Methan (CH_4) und Aethan (C_2H_6) existirt noch eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen von der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} (z. B. C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}), in welcher jedes Glied sich vom vorhergehenden und nächstfolgenden um 1C und 2H (CH_2) unterscheidet. Die zu einer solchen Reihe gehörenden, in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlichen Körper werden Homologe genannt. Ausser dieser Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe genannt werden, existiren noch andere Reihen mit geringerem Wasserstoffgehalt, welche durch Wasserstoffaddition in die gesättigten übergehen können und daher ungesättigte heissen. Die erste ungesättigte Reihe ist nach der Formel C_nH_{2n}, die zweite nach der Formel C_nH_{2n-2} zusammengesetzt, u. s. w. Das niedrigste Glied der Reihe C_nH_{2n} ist das Aethylen oder ölbildende Gas — vgl. chemische Structur Seite 164.

Aethylen oder **ölbildendes Gas** C_2H_4 bildet sich bei der trockenen Destillation von Holz, Steinkohle und vielen Kohlenstoffverbindungen, und ist daher im Leuchtgas enthalten. Man erhält es am leichtesten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol, wobei die Schwefelsäure dem Alkohol die Elemente des Wassers entzieht:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} - H_2O = \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4}$$

Das Aethylen ist ein farbloses Gas von schwachem, ätherischem Geruch, welches sich bei — 110° zu einer Flüssigkeit

verdichtet. Die Gasdichte beträgt 14 (H = 1) oder 0,978 (Luft = 1) — entsprechend der Molecularformel $C_2H_4 = 28$. Es brennt mit hell leuchtender Flamme, indem es zuerst in Grubengas und freie Kohle zersetzt wird:

$$C_2H_4 = CH_4 + C.$$

Das gebildete Grubengas verbrennt zuerst und erhitzt dabei die in der Flamme ausgeschiedenen Kohlentheilchen zum Glühen; letztere verbrennen dann zu Kohlendioxyd (CO_2).

Als ungesättigte Verbindung vereinigt sich das Aethylen direct mit 2 Atomen Chlor und Brom:

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2.$$

Die entstehenden Körper $C_2H_4Cl_2$ und $C_2H_4Br_2$ sind ölartige Flüssigkeiten; daher auch der Name ölbildendes Gas für Aethylen.

Das niederste Glied der zweiten ungesättigten Reihe ist das Acetylen C_2H_2.

Acetylen C_2H_2 bildet sich bei der trockenen Destillation vieler Kohlenstoffverbindungen und ist im Leuchtgas enthalten, dessen eigenthümlichen penetranten Geruch es bedingt. Seine Gasdichte beträgt 13 (H = 1), entsprechend der Formel $C_2H_2 = 26$. Es verbindet sich direct mit 2 und 4 Atomen Chlor und Brom.

Die oben betrachteten 3 Kohlenwasserstoffe Methan (CH_4), Aethylen (C_2H_4) und in geringer Menge Acetylen (C_2H_2) bilden zugleich mit Wasserstoff und Kohlenoxydgas (CO) das gewöhnliche Leuchtgas, welches durch trockene Destillation von Steinkohlen, Braunkohlen oder Holz erhalten wird. Die Leuchtkraft desselben wird durch seinen Gehalt an Aethylen und Acetylen (und deren Homologen) bedingt.

Die Natur der Flamme.

Wir wissen schon, dass jede chemische Vereinigung, welche in einem gasförmigen Mittel stattfindet und von Lichtentwickelung begleitet ist, Verbrennung genannt wird. Hierbei bemerkt man, dass einige Körper, wie Schwefel, Phosphor,

beim Verbrennen in der Luft oder in anderen Gasen eine Flamme geben. Es sind das solche Körper, welche bei der Verbrennungstemperatur sich in Gase oder Dämpfe verwandeln. Kohle brennt ohne Flamme, nur unter Glühen, weil sie nicht flüchtig ist. Die Kohlenstoffverbindungen, Holz, Steinkohle, Talg, sind zwar selbst nicht flüchtig, sie brennen aber mit Flamme, weil sie unter dem Einflusse der Hitze brennbare Gase entwickeln. Die Flamme ist daher weiter nichts, als ein verbrennendes, zum Glühen erhitztes Gas, welches beständig neu gebildet wird. Wir sahen ferner, dass die Brennbarkeit nur eine relative Erscheinung ist: wenn Wasserstoff in Sauerstoff und Chlorgas brennt, so brennen umgekehrt Sauerstoff und Chlor in Wasserstoff (S. 34). Leuchtgas brennt in der Luft, es brennt daher auch Luft (sein Sauerstoff) im Leuchtgas. Sehr anschaulich stellt sich das in folgendem Versuche dar. Ein gläserner Cylinder, dessen oberes Ende in eine engere Röhre ausgezogen ist (Fig. 50), wird senkrecht in einem Stative befestigt. In das untere offene Ende des Cylinders sind vermittelst eines Korkes zwei Röhren eingesetzt: eine weitere *c* und eine engere, umgebogene *b*. Zur Ausführung des Versuches leitet man durch die obere Röhre *a* des Cylinders einen Strom Leuchtgas und entzündet das an der untern Oeffnung der Röhre *c* entweichende Leuchtgas. Sodann führt man in die Röhre *c* die enge Röhre *d* ein, durch welche

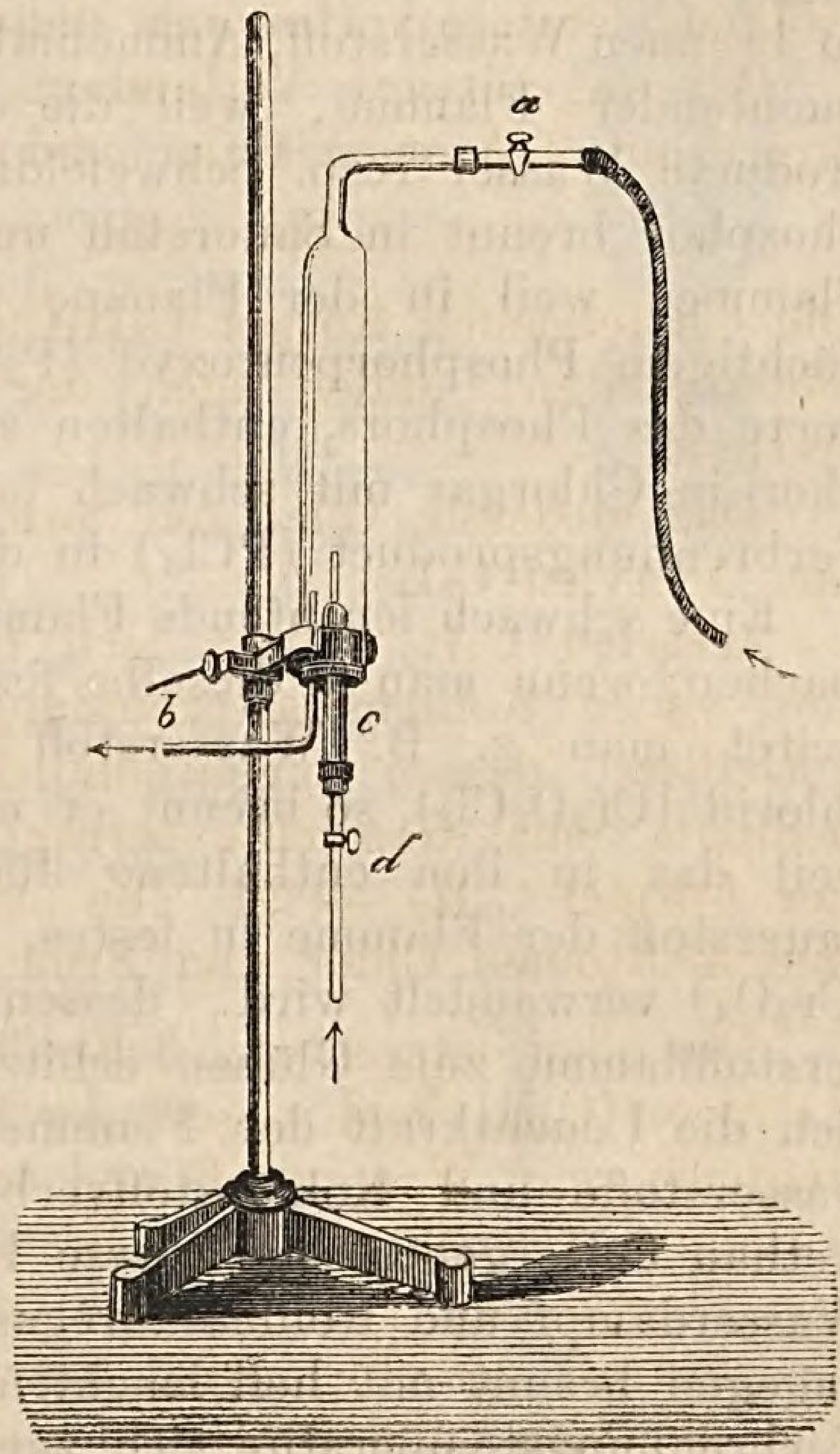


Fig. 50.

Sauerstoff oder Luft geleitet wird. In Berührung mit der Leuchtgasflamme entzündet sich der Sauerstoff und fährt innerhalb des Cylinders im Leuchtgase zu brennen fort. Die Verbrennungsproducte und das überschüssige Leuchtgas entweichen durch die Röhre *b*.

Die Helligkeit oder Leuchtkraft einer Flamme wird durch die Anwesenheit in derselben glühender fester Theilchen bedingt; glühende Gase leuchten an und für sich sehr schwach. So brennen Wasserstoff, Ammoniak, Schwefel nur mit schwach leuchtender Flamme, weil die entstehenden Verbrennungsproducte Wasser resp. Schwefeldioxyd (SO_2) gasförmig sind. Phosphor brennt in Sauerstoff und Luft mit hell leuchtender Flamme, weil in der Flamme feste Theilchen von schwer flüchtigem Phosphorpentoxyd (P_2O_5), dem Verbrennungsproducte des Phosphors, enthalten sind. Dagegen brennt Phosphor in Chlorgas mit schwach leuchtender Flamme, weil das Verbrennungsproduct (PCl_3) in der Hitze gasförmig ist.

Eine schwach leuchtende Flamme kann man hell leuchtend machen, wenn man in dieselbe feste Körpertheilchen einführt. Leitet man z. B. Wasserstoff durch flüssiges Chromoxychlorid ($Cr_2O_2Cl_2$), so brennt er mit hell leuchtender Flamme, weil das in ihm enthaltene flüchtige $Cr_2O_2Cl_2$ durch den Sauerstoff der Flamme in festes, nicht flüchtiges Chromoxyd (Cr_2O_3) verwandelt wird, dessen Theilchen durch die Wasserstoffflamme zum Glühen erhitzt werden. Aehnlich erklärt sich die Leuchtkraft der Flamme der verschiedenen Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffverbindungen, Grubengas CH_4, Aethan C_2H_6 geben eine blasse Flamme, weil sie direct zu Wasserdampf und Kohlensäuregas verbrennen. Das Aethylen dagegen brennt mit hell leuchtender Flamme, weil es bei der Verbrennungstemperatur sich zuerst in CH_4 und Kohle zersezt, deren Theilchen in der Flamme erglühen.

Betrachten wir die Flamme einer gewöhnlichen Stearinkerze. Wenn man dem Dochte eine Flamme nähert, so schmilzt das Stearin, wird von den Fasern des Dochtes aufgesogen und verwandelt sich in gasförmige Kohlenwasserstoffe, welche sich an der Flamme entzünden und bei der chemischen Vereinigung mit dem Sauerstoff der Luft die Flamme bilden. In dieser Flamme kann man drei verschiedene Kegelzonen

unterscheiden. Im inneren, nicht sichtbaren Kegel *a a'* (Fig. 51) sind unveränderte Gase enthalten, die wegen Mangel an Luftzutritt nicht verbrennen können. Führt man in diesen Kegel das untere Ende einer dünnen Glasröhre ein, so steigen die Gase in der Röhre in die Höhe und können an deren oberem Ende entzündet werden. Im mittleren hell leuchtenden Kegel *f e g* geht eine partielle Verbrennung der Gase vor sich; das Aethylen (C_2H_4) zerfällt hier in CH_4 und C; ersteres verbrennt vollständig, während die Kohle zur Weissgluth erhitzt wird, da zu ihrer Verbrennung nicht genug Sauerstoff vorhanden ist. Die Gegenwart von Kohlentheilchen im leuchtenden Kegel lässt sich leicht dadurch nachweisen, dass man in ihn einen kalten Körper, etwa einen Metalldraht einführt; derselbe bedeckt sich sogleich mit Russ. Im äusseren, nur sehr schwach leuchtenden und fast unsichtbaren Mantel *b c d* der Flamme endlich, der rings von Luft umgeben ist, findet die vollständige Verbrennung alles Kohlenstoffs zu Kohlensäuregas statt.



Fig. 51.

Eine ganz identische Structur hat eine gewöhnliche Leuchtgasflamme. Führt man aber in die Flamme Luft oder Sauerstoff ein, so viel als zur Verbrennung allen Kohlenstoffs erforderlich ist, so findet keine Kohlenausscheidung statt, und man erhält eine nur schwach leuchtende, aber sehr heisse Flamme. Hierauf beruht die Construction des Bunsen'schen Gasbrenners, dessen Flamme in den Laboratorien zum Erhitzen und Glühen gebraucht wird. Eine Form desselben ist in Fig. 52 abgebildet; die obere Röhre *c* befindet sich in dem unteren Theile ein-

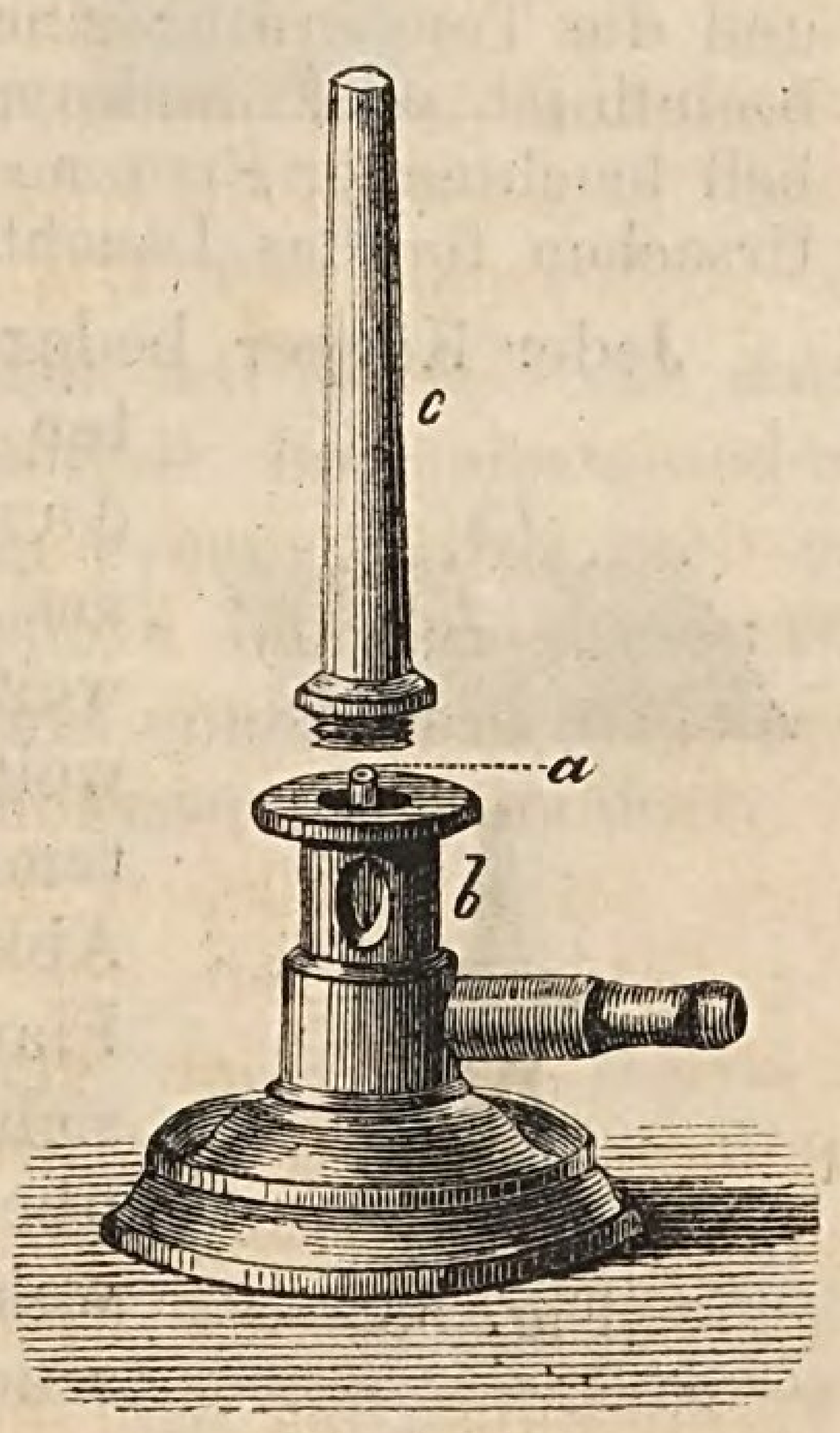


Fig. 52.

geschraubt und ist nur der Verdeutlichung wegen in der Figur abgetrennt. Das Gas der Gasleitungsröhre, welche mit dem seitlichen Ansatz verbunden ist, entweicht durch die enge Oeffnung *a* und mischt sich in der Röhre *c* mit Luft, welche durch die Oeffnungen der Kapsel *b* einströmt. Man erhält alsdann eine leuchtlose, aber stark hitzende Flamme. Schliesst man aber die seitlichen Oeffnungen durch Drehen der Kapsel *b*, so wird der innere Luftzutritt abgeschlossen und das Gas brennt am oberen Ende der Röhre *c* mit heller, stark russender Flamme. Die leuchtlose Flamme enthält überschüssigen Sauerstoff und wirkt daher oxydirend, — Oxydationsflamme. Man benützt sie daher auch um in ihrem Inneren Oxydationsreactionen bei Glühhitze auszuführen. Die leuchtende Flamme dagegen wirkt reducirend und wird Reductionsflamme genannt, weil der in ihr enthaltene glühende Kohlenstoff vielen Körpern Sauerstoff entzieht.

Wie oben angegeben, beruht das Leuchten der Flamme auf der Anwesenheit glühender fester Theilchen. Es ist jedoch dies nicht für alle Fälle richtig; so z. B. brennen Arsen und Antimon in Chlorgas mit heller Flamme, obgleich die Verbrennungsproduckte $AsCl_3$ und $SbCl_3$ in der Hitze gasförmig sind. Neuere Untersuchungen von Frankland haben gezeigt, dass die Leuchtkraft und die Temperatur eines brennenden Gases durch dessen Dichte beeinflusst wird. So brennt Wasserstoff unter starkem Drucke mit hell leuchtender Flamme. Hierdurch werden die oben entwickelten Ursachen für das Leuchten der Flammen weiter ausgedehnt.

Jeder Körper bedarf zu seiner Entzündung einer bestimmten geringsten Temperatur — Entzündungstemperatur. Ist ein Körper einmal angezündet, so brennt er gewöhnlich weiter, weil durch die Verbrennungshitze weitere Theilchen bis zur Entzündungstemperatur erhitzt werden. Durch schnelles Abkühlen (z. B. indem man in eine kleine Flamme ein Stück Metall einführt), lässt sich jede Flamme auslöschen. Hält man über der Oeffnung einer Gaslampe, durch welche Leuchtgas ausströmt, ein metallisches Drahtnetz und zündet man das Gas über dem Drahtnetze an (Fig. 53), so kühlen die die Wärme

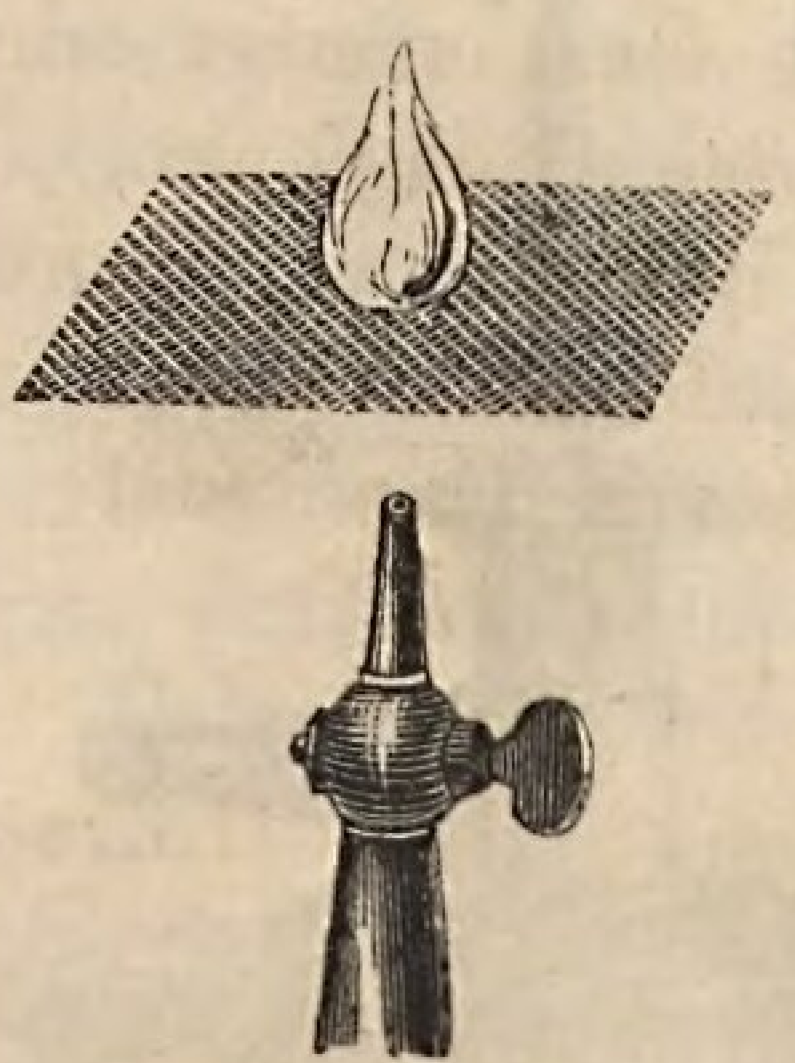


Fig. 53.

gut leitenden Metalldrähte die Flamme so weit ab, dass dieselbe nicht im Stande ist, das unter dem Netze befindliche Gas zu entzünden. Auf dieser Erscheinung beruht die Construction der Sicherheitslampe von Davy, welche in Kohlenbergwerken zur Vorbeugung der Entzündung schlagender Wetter gebraucht wird (Fig. 54 u. 55). Es ist das eine gewöhnliche Oellampe, welche rings von der Luft durch

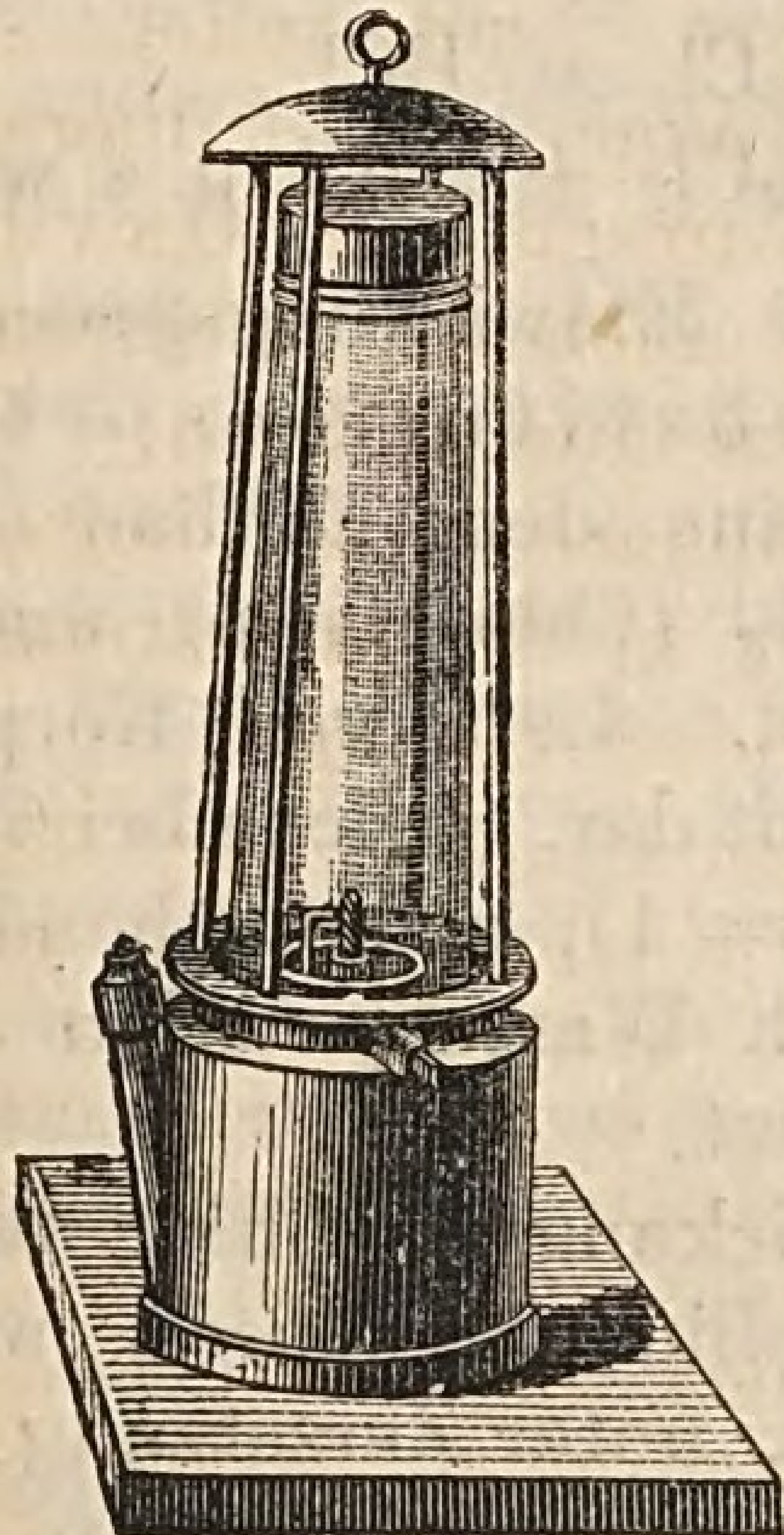


Fig. 54.

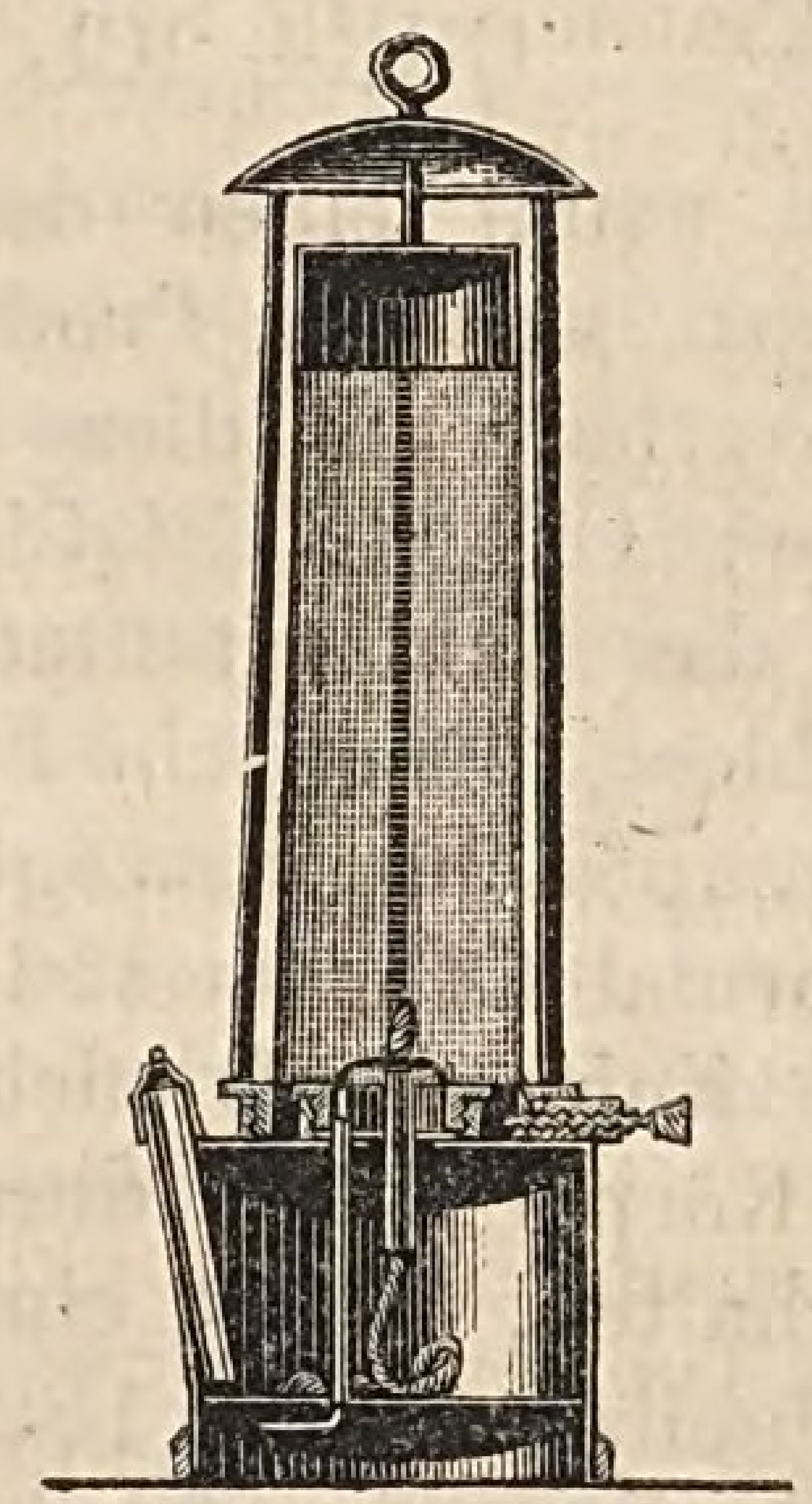


Fig. 55.

ein metallisches Drahtnetz abgeschlossen ist. Bringt man eine solche Lampe angezündet in ein explosives Gasgemenge oder in ein brennbares Gas (z. B. in eine grosse Glasglocke, in welcher man etwas Aether ausgeschwenkt hat), so verbrennt zwar das in das Innere der Lampe dringende Gas, die Verbrennung pflanzt sich aber nicht zum äusseren Gase fort.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Halogenen.

Der Kohlenstoff verbindet sich nicht direct mit den Halogenen, die Verbindungen entstehen aber durch Einwirkung der Halogene auf die Kohlenwasserstoffe. Wir haben gesehen,

dass das Chlor und Brom auf Wasser, Ammoniak, H_2S, PH_3 etc. in der Art einwirkt, dass es mit dem Wasserstoff Chlorwasserstoff bildet, während das andere Element entweder in Freiheit gesetzt wird oder ebenfalls sich mit dem Chlor verbindet. Aehnlich ist auch die Einwirkung des Chlors und Broms auf die Kohlenwasserstoffe; es wird dabei der Wasserstoff Atom nach Atom durch Chlor ersetzt, unter Bildung von HCl und Chlorderivaten:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$
$$CH_4 + 2Cl_2 = CH_2Cl_2 + 2HCl \text{ u. s. w.}$$

Man nennt einen derartigen Einwirkungsprocess Substitution und die Producte Substitutionsproducte.

Man erhält auf diese Weise aus dem Methan (CH_4) die Producte: CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ (**Chloroform**) und zuletzt CCl_4 — das **Kohlenstofftetrachlorid**. Letzterer Körper stellt eine farblose, ätherische Flüssigkeit dar, welche bei 77° siedet. Seine Dampfdichte beträgt 77 (H = 1), entsprechend der Molecularformel $CCl_4 = 154$. Durch Wasser werden die Chloride des Kohlenstoffs nicht zersetzt.

Der Körper C_2Cl_6, durch Einwirkung von Chlor auf Aethan C_2H_6 erhalten, bildet eine krystallinische Masse, welche bei 160° schmilzt und bei 182° siedet, unter Zersetzung in C_2Cl_4 und Cl_2. Das vierfach gechlorte Aethylen C_2Cl_4 ist eine bei 122° siedende Flüssigkeit.

Ganz ähnliche Verbindungen geben das Brom und Jod; dieselbe werden näher in der organischen Chemie abgehandelt.

2. Silicium.

Si = 28.

Das Silicium (Kiesel) ist nächst dem Sauerstoff das in der Natur verbreitetste Element, kommt aber, wegen seiner Affinität zum Sauerstoff, nicht im freien Zustande vor. In Verbindung mit Sauerstoff als Siliciumdioxyd (SiO_2) und in Form kieselsaurer Salze (der Silicate) bildet es viele Mineralien und fast alle krystallinischen Gebirgsarten.

Im freien Zustande erhält man das Silicium durch Erhitzen von Fluorsilicium ($SiFl_4$) oder von Kieselfluornatrium ($SiFl_6Na_2$) mit metallischem Natrium:

$$SiFl_6Na_2 + 4Na = 6NaFl + Si.$$

Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, wodurch das Fluornatrium gelöst wird und das Silicium als ein braunes, glanzloses, amorphes Pulver hinterbleibt. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Siliciumdioxyd SiO_2.

Eine andere Modification, das krystallinische Silicium, erhält man durch Glühen eines Gemenges von $SiFl_6Na_2$, Natrium und Zink. Das ausgeschiedene Silicium löst sich dann in dem geschmolzenen Zink und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen ab, welche beim Lösen des Zinks in Salzsäure hinterbleiben. In dieser Form bildet das Silicium schwarze, stark glänzende Octaëder vom specifischen Gewicht 2,49, und sehr grosser Härte. Beim Glühen an der Luft oder in Sauerstoff wird es nicht oxydirt; von Säuren wird es nicht angegriffen. Kocht man Silicium mit Kali- oder Natronlösung, so löst es sich unter Bildung eines kieselsauren Salzes und Entwickelung von Wasserstoff:

$$Si + 4KHO = SiO_4K_4 + 2H_2.$$

Beim Erhitzen in Chlorgas verbrennt das Silicium zu Chlorsilicium.

Siliciumwasserstoff SiH_4, das Analogon des Methans CH_4, entsteht, ähnlich dem Arsenwasserstoff, beim Auflösen einer Legirung von Silicium und Magnesium in verdünnter Salzsäure:

$$SiMg_2 + 4HCl = SiH_4 + 2MgCl_2.$$

Das entweichende Siliciumwasserstoffgas enthält Wasserstoff beigemengt, besitzt einen unangenehmen Geruch, entzündet sich von selbst an der Luft und verbrennt zu Siliciumdioxyd und Wasser:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O.$$

Ganz reinen, wasserstofffreien Siliciumwasserstoff erhält man durch Erhitzen der in der organischen Chemie abzuhandelnden Verbindung $SiH(O.C_2H_5)_3$. Er entzündet sich bei gewöhnlichem Druck an der Luft nur beim Erwärmen; wird

aber das Gas durch Verminderung des Druckes oder durch Beimengung von Wasserstoff verdünnt, so ist es schon bei gewöhnlicher Temperatur selbstentzündlich. Beim Glühen zersetzt sich der Siliciumwasserstoff in amorphes Silicium und Wasserstoff. Mit Chlorgas gemengt entzündet er sich und bildet wahrscheinlich ähnliche Substitutionsproducte wie das Methan (CH_4).

Siliciumchlorid $SiCl_4$ entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Silicium oder beim Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Siliciumdioxyd und Kohle (Fig. 56):

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO.$$

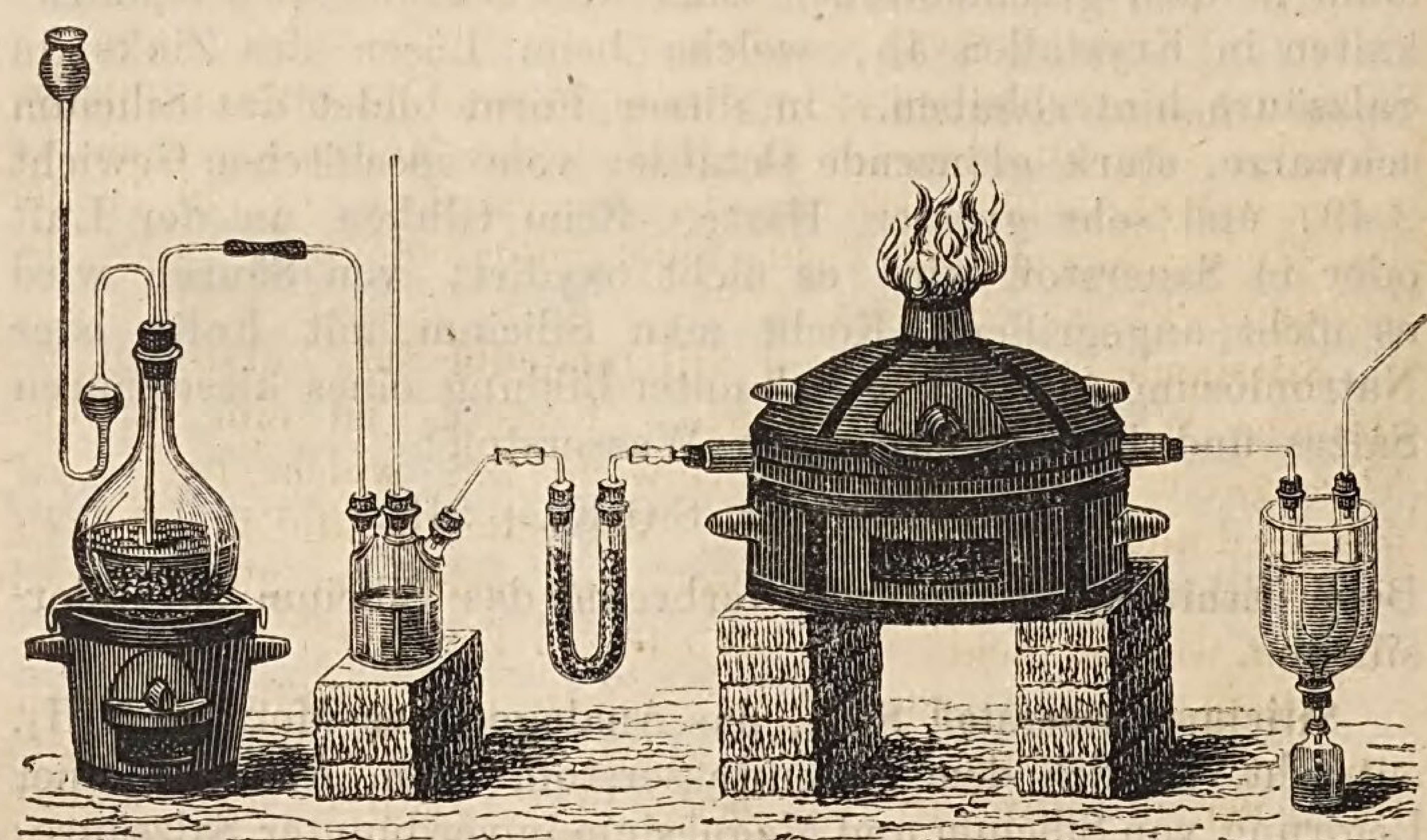


Fig. 56.

Das Gemenge befindet sich in einem Porzellanrohre, welches in einem Kohlenofen zur Rothgluth erhitzt wird. Das im Kolben entwickelte Chlorgas wird in der dreihalsigen Flasche gewaschen und in dem mit Chlorcalcium gefüllten Glasrohr getrocknet. Während Kohle oder Chlor allein nicht auf SiO_2 reagiren, wird bei ihrer gleichzeitigen Einwirkung die Reaction durch die sich gegenseitig unterstützenden Affinitäten des Kohlenstoffs zum Sauerstoff und des Chlors zum Silicium hervorgebracht.

Das überdestillirende Chlorsilicium ist eine farblose Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 1,52, welche bei 57° siedet. Sie raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Kieselsäure und Chlorwasserstoff:

$$SiCl_4 + 4H_2O = SiO_4H_4 + 4HCl.$$

Das Chlorsilicium kann zur Bestimmung des Atomgewichts des Siliciums dienen. Seine Analyse ergiebt, dass in ihm auf 35,5 Chlor 7 Theile Silicium entfallen. Giebt man ihm, der grossen Analogie der Siliciumverbindungen mit den Kohlenstoffverbindungen wegen, die Formel $SiCl_4$, so ist das Atomgewicht des Siliciums = 28:

$$\begin{aligned} Si &= 28 \\ Cl_4 &= 142 \ (= 4 \times 35{,}5) \\ \hline SiCl_4 &= 170. \end{aligned}$$

Diese Annahme wird durch die Dampfdichte des Siliciumchlorids bestätigt. Dieselbe beträgt 85 (H = 1); das Moleculargewicht ist daher 2 × 85 = 170. Da nun der Analyse nach in 170 Theilen des Siliciumchlorids 142 Theile Chlor enthalten sind, so ist das Atomgewicht des Siliciums = 28.

Siliciumbromid $SiBr_4$ und **Siliciumjodid** SiJ_4 entstehen auf ähnliche Weise wie das Chlorid. Ersteres ist eine farblose Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 2,8, welche bei — 12° fest wird und bei + 153° siedet. Das Siliciumjodid bildet farblose Octaëder, schmilzt bei 120°, und siedet bei 290°. Durch Wasser werden beide wie das Chlorid zersetzt.

Ausser diesen Verbindungen, welche man als Siliciumwasserstoff SiH_4 betrachten kann, in welchem aller Wasserstoff durch Halogene substituirt ist (vgl. Seite 148), existiren noch andere, in denen nur ein Theil des Wasserstoffs ersetzt ist. So entspricht dem vom Methan derivirenden Chloroform ($CHCl_3$) das Siliciumchloroform $SiHCl_3$. Es bildet sich bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor oder Chlorantimon auf Siliciumwasserstoff:

$$SiH_4 + 3SbCl_5 = SiHCl_3 + 3SbCl_3 + 3HCl.$$

Ferner beim Erhitzen von Silicium in trockenem Chlorwasserstoffgas; in letzterem Falle entsteht ein Gemenge von $SiCl_4$ und $SiHCl_3$, welches man durch fractionirte Destillation trennt. Das Siliciumchloroform ist eine farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,6, welche bei 35—37° siedet. Die Dampfdichte beträgt 67,7 (H = 1), entsprechend der Molecularformel $SiHCl_3$ = 135,5. Es raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Kieselsäure und Chlorwasserstoff.

Dem Siliciumchloroform sehr ähnlich sind Siliciumbromoform $SiHBr_3$ und Siliciumjodoform $SiHJ_3$, welche dem von Kohlenstoff derivirenden Bromoform $CHBr_3$ und Jodoform CHJ_3 entsprechen.

Ferner ist eine Verbindung Si_2J_6 bekannt, welche dem 6-fach gechlorten Aethan C_2Cl_6 entspricht. Aus Allem diesem ergiebt sich die grosse Analogie des Siliciums mit dem Kohlenstoff.

Siliciumfluorid $SiFl_4$ entsteht bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Siliciumdioxyd:

$$SiO_2 + 4HFl = SiFl_4 + 2H_2O.$$

Zu seiner Darstellung erwärmt man ein Gemenge von Fluorcalcium und gestossenem Glas oder Sand (SiO_2) mit Schwefelsäure; durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Fluorcalcium entsteht Fluorwasserstoff (Seite 42), welcher dann mit Siliciumdioxyd nach oben angegebener Gleichung reagirt. Das entwickelte Gas fängt man über Quecksilber auf.

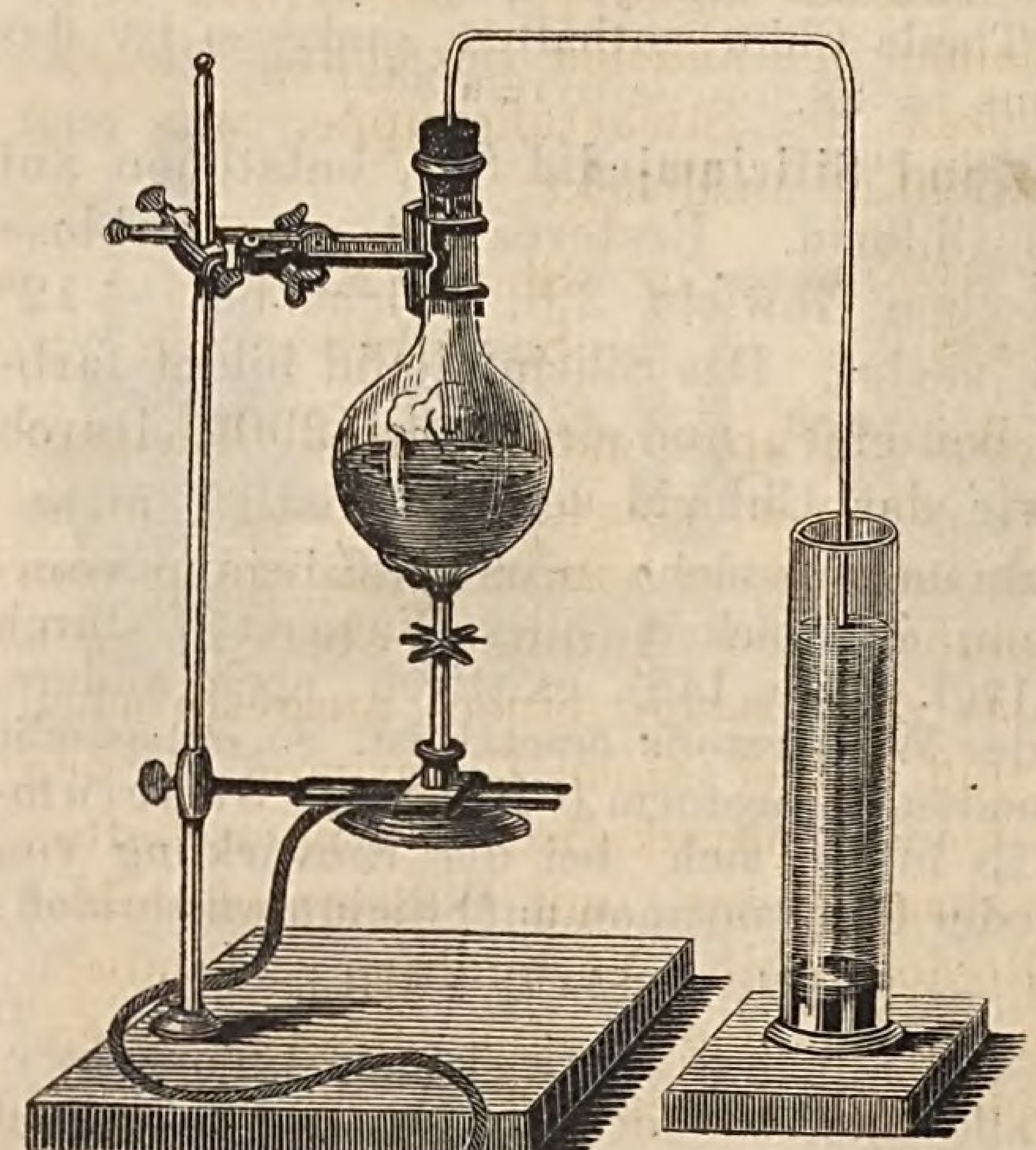


Fig. 57.

Das Siliciumfluorid ist ein farbloses, stechend riechendes, stark rauchendes Gas. Seine Gasdichte beträgt 3,57 (Luft = 1) oder 52 (H = 1), entsprechend der Molecularformel $SiFl_4 = 104$.

Sehr charakteristisch ist sein Verhalten zu Wasser, durch welches es in Kieselsäure (SiO_4H_4) und Kieselfluorwasserstoff ($SiFl_6H_2$) zerlegt wird:

$$3SiFl_4 + 4H_2O = SiO_4H_4 + 2SiFl_6H_2.$$

Zur Ausführung dieser Operation leitet man das nach angegebenem Verfahren dargestellte Siliciumfluoridgas durch eine Glasröhre in ein Gefäss mit Wasser (Fig. 57); es scheidet

sich gallertartige Kieselsäure aus und das $SiFl_6H_2$ bleibt im Wasser gelöst. Da durch die ausgeschiedene Kieselsäure die Glasröhre leicht verstopft werden könnte, so lässt man deren Ende in Quecksilber eintauchen. Durch Filtration wird dann die feste Kieselsäure von der wässerigen Lösung getrennt.

Der **Siliciumfluorwasserstoff** $SiFl_6H_2$ (oder $SiFl_4 . 2HFl$), ist nur in wässeriger Lösung bekannt; dampft man die Lösung stark ein, so zersetzt er sich in $SiFl_4$ und 2HFl. Seinem chemischen Verhalten nach ist der Siliciumfluorwasserstoff eine Säure, ähnlich den Halogenwasserstoffsäuren. Die wässerige Lösung röthet blaues Lackmuspapier, löst viele Metalle, sättigt die Basen und bildet mit ihnen Salze, in welchen 2 Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt sind. Das Kalium- und das Bariumsalz sind in Wasser unlöslich.

Das dritte Glied der Kohlenstoffgruppe, das Zinn, steht zum Kohlenstoff und Silicium in ähnlicher Beziehung wie das Antimon zu den Elementen der Stickstoffgruppe, was sich deutlich in den Atomgewichten ausdrückt:

N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122
C = 12	Si = 28	—	Sn = 118.

Das dem Arsen der Stickstoffgruppe entsprechende Element der Kohlenstoffgruppe ist, wenn es überhaupt existirt, nicht bekannt. Es erklärt sich hieraus der schroffe Uebergang vom Silicium zum Zinn. Aehnlich dem Antimon, aber in noch höherem Grade, zeigt das Zinn schon einen ausgesprochen metallischen Charakter und bildet einen Uebergang zu den eigentlichen Metallen. Seinen physikalischen Eigenschaften nach ist das Zinn ein wahres Metall; mit Wasserstoff bildet es (unähnlich den Metalloiden) keine Verbindung. Dennoch zeigt es in den meisten Verbindungen eine ausgesprochene Analogie mit dem Silicium und Kohlenstoff.

3. Zinn.

Sn = 118.

Das Zinn (Stannum) findet sich in der Natur hauptsächlich als Zinndioxyd SnO_2 (Zinnstein), in England (Cornwall),

Sachsen und Indien. Zur Darstellung des metallischen Zinns wird der Zinnstein geröstet, geschlemmt und mit Kohle in Flammenöfen erhitzt:

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO.$$

Das so gewonnene Zinn enthält gewöhnlich Eisen, Arsen und andere Metalle beigemengt; um es zu reinigen schmilzt man es bei niedriger Temperatur, wobei das reine Zinn, die andern Metalle hinterlassend, abfliesst. Das auf den indischen Inseln (Malacca) gewonnene Zinn ist fast chemisch rein, während das englische Spuren von Arsen und Kupfer enthält.

Das Zinn ist ein fast silberweisses, stark glänzendes Metall vom specif. Gewicht 7,3. Es hat eine krystallinische Structur; biegt man einen Zinnstab, so hört man ein eigenthümliches Geräusch (Zinngeschrei), das von der gegenseitigen Reibung der verwachsenen Krystalltheilchen herrührt. Auch durch Anätzen einer glatten Zinnfläche mit Salzsäure erkennt man seine krystallinische Structur an der auftretenden eigenthümlichen Streifung (moirirtes Zinn). Ganz reines compactes Zinn zerfällt bei niedriger Temperatur allmählig in ein Aggregat kleiner quadratischer Krystalle. Dass Zinn ist ziemlich weich und sehr dehnbar und lässt sich in dünne Blätter auswalzen (Stanniol). Bei 200° wird es spröde und lässt sich dann stossen. Es schmilzt bei 228° und destillirt bei der Weissglühhitze; an der Luft erhitzt, verbrennt es mit intensivem weissem Lichte zu Zinndioxyd. Bei niedrigern Temperaturen oxydirt es sich nicht an der Luft, und widersteht der Einwirkung vieler Körper, weshalb es auch zum Verzinnen kupferner und eiserner Kochgeschirre angewandt wird.

In heisser Salzsäure löst sich das Zinn unter Wasserstoffentwickelung zu Chlorür:

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2.$$

Von concentrirter Salpetersäure wird es in Zinnsäure verwandelt. Mit den Halogenen verbindet es sich direct.

Zinntetrachlorid $SnCl_4$, oder Zinnchlorid, entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf erhitztes Zinn oder auf $SnCl_2$. Es ist eine farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssig-

keit (Spiritus fumans Libavii) vom specif. Gewicht 2,27, welche bei 150° siedet; die Dampfdichte beträgt 130 (H = 1) entsprechend der Molecularformel $SnCl_4 = 260$. An der Luft zieht das Zinnchlorid Wasser an und verwandelt sich in eine krystallinische Masse (Zinnbutter) $SnCl_4 + 3H_2O$, welche sich in Wasser leicht löst. Beim Kochen zersetzt sich die Lösung in Metazinnsäure (SnO_3H_2) und Chlorwasserstoff:

$$SnCl_4 + 3H_2O = SnO_3H_2 + 4HCl.$$

Das Zinnchlorid hat einen salzähnlichen Charakter und vereinigt sich mit einigen Chlormetallen zu sogenannten Doppelsalzen, z. B. $SnCl_4.2KCl$ und $SnCl_4.2NH_4Cl$; letztere Verbindung wird unter dem Namen *Pinksalz* in der Kattundruckerei angewandt. Auch mit Chlormetalloiden giebt es krystallinische Doppelverbindungen, z. B. $SnCl_4.PCl_5$ und $SnCl_4.2SCl_4$.

Zinnbromid $SnBr_4$, bildet eine weisse krystallinische Masse. Zinnjodid SnJ_4, durch Erhitzen von Zinn mit Jod auf 50° erhalten, bildet orangerothe Octaëder, schmilzt bei 146° und siedet bei 295°.

Zinnfluorid $SnFl_4$ ist nur in Verbindungen mit Fluormetallen bekannt (z. B. $SnFl_6K_2$), welche den Kieselfluorsalzen ($SiFl_6K_2$) sehr ähnlich und meistens isomorph sind.

Zinndichlorid $SnCl_2$, oder Zinnchlorür, entsteht beim Auflösen von Zinn in concentrirter Salzsäure. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt es mit 2 Molecülen Wasser ($SnCl_2 + 2H_2O$), die es bei 100° verliert. Unter dem Namen Zinnsalz wird dieses Salz in der Färberei als Beizmittel angewandt. Das wasserfreie Zinnchlorür, welches auch durch Erhitzen von Zinn in trockenem Chlorwasserstoff erhalten werden kann, schmilzt bei 250° und destillirt in der Rothglühhitze ohne Zersetzung. Die Dampfdichte beträgt 94,5 (H = 1), entsprechend der Formel $SnCl_2 = 189$.

Durch Wasser wird das Zinnchlorür theilweise zersetzt. Die Lösung wirkt stark reducirend und absorbirt an der Luft Sauerstoff unter Ausscheidung von $SnCl_2O$. Mit Chlor verbindet sich das Chlorür zu Chlorid. Mit vielen Metallchloriden vereinigt sich das Zinnchlorür zu Doppelsalzen, z. B. $SnCl_2.2KCl$ und $SnCl_2.2NH_4Cl$.

Im Vorhergehenden haben wir 4 Gruppen von Elementen betrachtet, welche alle sogenannten Metalloide (mit Ausnahme des Bors) umfassen. In jeder Gruppe zeigen die letzten Glieder, mit den höchsten Atomgewichten, schon deutlich metallische Eigenschaften, namentlich im freien Zustande. Es tritt dies deutlich bei dem Zinn, Antimon und Arsen hervor. Auch das Tellur und Selen (in der krystallinischen Modification) haben deutlich metallisches Aussehen; endlich besitzt auch das Jod metallischen Glanz. Mit der Zunahme des metallischen Charakters verringert sich umgekehrt die Affinität zum Wasserstoff; die Wasserstoffverbindungen des Jods, Tellurs, des Antimons und Arsens sind sehr unbeständig und zerfallen leicht in ihre Bestandtheile; das Zinn und Wismuth endlich vereinigen sich nicht mehr mit Wasserstoff.

Die bemerkenswerthen Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente der 4 betrachteten Gruppen, in welchen zugleich das Verhalten der Elemente seinen Ausdruck findet, sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

C = 12	N = 14	O = 16	Fl = 19
Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5
—	As = 75	Se = 79	Br = 80
Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127.

Wir werden auf diese Verhältnisse später bei der Betrachtung des periodischen Systems der Elemente näher eingehen.

Atom und Molecül.

Bei der Betrachtung der Wasserstoffverbindungen der Elemente der 4 erwähnten Gruppen sind wir zu Aufstellung folgender Formeln gelangt:

CH_4	NH_3	OH_2	FlH
SiH_4	PH_3	SH_2	ClH
—	AsH_3	SeH_2	BrH
—	SbH_3	TeH_2	JH.

Da diese Formeln eine fundamentale Bedeutung besitzen

und zur Ableitung weiterer wichtiger Schlussfolgerungen und Verallgemeinerungen dienen, so führen wir hier nochmals alle die factischen Verhältnisse und die Betrachtungen im Zusammenhange an, auf Grund welcher sie abgeleitet wurden.

Die durch die Analyse und Synthese der chemischen Körper nachgewiesene Thatsache, dass die Elemente sich untereinander nach constanten multiplen Proportionen verbinden, erklärt sich am einfachsten aus der Annahme von elementaren Atomen, welche sich unter einander in verschiedener Menge vereinigen können (Seite 47). Die Existenz isomerer Körper lässt sich nur aus der atomistischen Constitution der Materie herleiten (Seite 67). Zur Bestimmung der Anzahl Atome in einer Verbindung und daher auch der wahren relativen Atomgewichte der Elemente, bieten indessen die experimentellen Verbindungsgewichte keinen Anhaltspunkt (Seite 49) dar; die Frage kann nur auf Grund anderweitiger factischer Verhältnisse gelöst werden. Es dienen hierzu vor Allem die specifischen Gewichte der Körper in Gas- und Dampfform und die Volumverhältnisse, nach welchen sich die Gase vereinigen.

Physikalische Eigenschaften der Gase und Dämpfe führen zu der Annahme, dass dieselben aus sehr kleinen discreten Stofftheilchen — Molecülen — bestehen, welche durch relativ grosse aber gleich weite Entfernungen von einander getrennt sind, und dass daher in gleichen Volumen aller Gase die gleiche Anzahl Molecüle enthalten ist. *Die Molecüle sind daher die kleinsten Substanztheilchen oder Mengen, welche in den Gasen gesondert vorkommen.* Ihre relativen Gewichte werden daher direct durch die relativen Gasdichten ausgedrückt (Seite 58). Die Molecüle der zusammengesetzten Körper bestehen aus Atomen; es lassen sich daher die relativen Atomgewichte aus den Moleculargewichten ableiten. *Das Atomgewicht ist die kleinste Menge eines Elementes, welche in dem Moleculargewicht irgend einer Verbindung enthalten ist.* Obgleich die Atomgewichte der oben betrachteten Elemente nur aus einer geringen Zahl von Verbindungen abgeleitet wurden, so ist doch durch alle weiteren Untersuchungen festgestellt worden, dass diese Elemente in keinem Molecül in einer kleinern Menge enthalten sind. So ist der Sauerstoff in allen Molecülen nicht weniger als zu 16 Gewichts-

theilen enthalten, der Stickstoff nicht weniger als zu 14 Theilen, der Kohlenstoff nicht weniger als zu 12 Theilen — wenn die geringste in einem Molecül enthaltene Menge Wasserstoff, d. h. ein Atom, = 1 gesetzt wird.

Aus der Vergleichung der Gasdichten der Elemente mit den Gasdichten der aus ihnen entstehenden Verbindungen schlossen wir ferner (Seite 35) — auf Grund der Annahme, dass in gleichen Gasvolumen die gleiche Anzahl Molecüle enthalten — dass die Molecüle der Elemente aus zwei oder mehreren Atomen bestehen. So bestehen die Molecüle des Wasserstoffs, der Halogene, des Sauerstoffs, des Stickstoffs aus 2 Atomen; die Schwefelmolecüle bei 500° aus 6 Atomen; die Molecüle des Phosphors und Arsen aus 4 Atomen:

$$H_2 \quad Cl_2 \quad O_2 \quad N_2 \quad S_6 \quad P_4 \quad As_4.$$

Die Molecularmengen aller Körper erfüllen in Gasform gleiche Volume. Bezieht man die Gasdichten (specif. Gewichte) auf Wasserstoff als Einheit (=1), so betragen die Moleculargewichte das Doppelte der Gasdichten; und umgekehrt betragen die Gasdichten die Hälfte der Moleculargewichte. Dass die Molecüle der Elemente aus mehreren Atomen bestehen, wird durch die Existenz der allotropischen Modificationen der Elemente bestätigt (Seite 67). Im Gaszustande ist die Allotrophie nur für den Sauerstoff und Schwefel bekannt. Der gewöhnliche Sauerstoff besteht aus 2, das Ozon aus 3 Atomen; das Schwefelmolecül enthält bei 1000° 2 Atome, bei 500° aber 6 Atome. Obgleich wir keine Mittel besitzen, die Moleculargrösse der festen Elemente festzustellen, so spricht doch vieles dafür, dass die in mehreren Modificationen vorkommenden freien Elemente, wie Phosphor, Arsen, Kohlenstoff und Silicium aus grössern Atomcomplexen bestehen. Ferner spricht für die Zusammengesetztheit der freien Elemente ihre energischere Wirkung im Entstehungszustande (Seite 51).

Die Bestimmung der Gasdichte ist das einfachste Mittel zur Feststellung der Moleculargrösse; wir besitzen aber noch ein anderes, rein chemisches Verfahren, das zu demselben Ziele führt. Da die Molecüle die kleinsten Mengen sind, welche im freien Zustande existiren, so ist es wahrscheinlich, dass dieselben Mengen auch bei den chemischen Reactionen

zum Vorschein kommen werden. In der That führt die Erforschung der chemischen Reactionen zu denselben Moleculargrössen, welche aus den Gasdichten abgeleitet werden. So z. B. entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Grubengas der Körper CH_3Cl; wir schliessen daraus, dass im Molecül Grubengas 4 Atome Wasserstoff enthalten sind:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl.$$

Aus dem Aethylen C_2H_4 erhält man den Körper C_2H_3Cl; seine Zusammensetzung kann daher nicht durch die einfachere Formel CH_2 ausgedrückt werden. Das Ammoniak bildet bei der Einwirkung von Jod den Körper NHJ_2; mit Chlorwasserstoff bildet es den Körper NH_4Cl:

$$NH_3 + 2J_2 = NHJ_2 + 2HJ$$

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

Beide Reactionen führen zu der Formel NH_3. Auf dieselbe Weise lässt sich auch die zusammengesetzte Natur der Elementarmolecüle erschliessen: bei allen genau festgestellten Reactionen nehmen wir wahr, dass der Wasserstoff, die Halogene, der Sauerstoff, der Stickstoff — stets zu je 2 Atomen einwirken oder auch sich ausscheiden, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

$$NH_4.NO_2 = 2H_2O + N_2$$

$$Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + O_2.$$

Dieses chemische Verfahren zur Feststellung der Moleculargrösse ist, wenn auch weniger einfach, so doch viel allgemeiner, als das auf der Bestimmung der Gasdichten beruhende, da es auch für die nichtflüchtigen Körper Anwendung findet. So z. B. wird die Zusammensetzung des Wasserstoffhyperoxyd durch die Formel HO ausgedrückt; seine Bildungsweisen und chemischen Umsetzungen aber führen mit grosser Wahrscheinlichkeit zu der verdoppelten Molecularformel H_2O_2.

Somit führen die verschiedenartigsten Verhältnisse zu denselben Schlüssen über die Existenz und die Grösse der Atome und Molecüle. Die in der jetzigen Chemie gebrauchten atomistisch-molecularen Formeln sind nur der Ausdruck

factischer Verhältnisse; sie sind ganz unabhängig von speculativen Abstractionen, rufen aber dieselben zwingend hervor.

Die Quantivalenz der Elemente. Die chemische Structur.

Aus den oben abgeleiteten Molecularformeln der Wasserstoffverbindungen ergeben sich weitere wichtige Verallgemeinerungen. Wir haben folgende 4 Gruppen von Wasserstoffverbindungen:

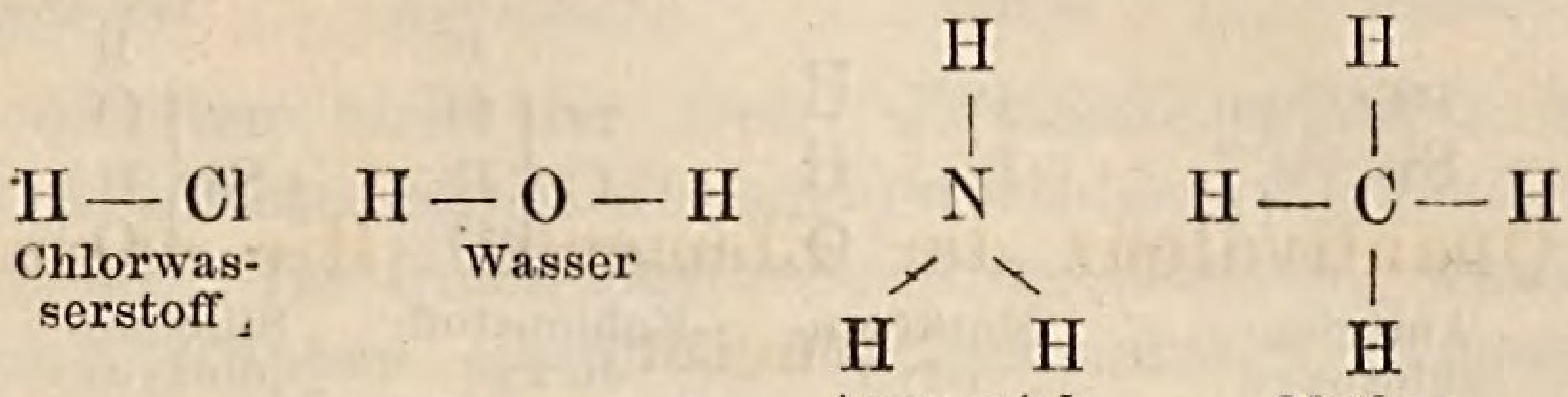
CH_4	NH_3	OH_2	FlH
SiH_4	PH_3	SH_2	ClH
—	AsH_3	SeH_2	BrH
—	SbH_3	TeH_2	JH.

In jeder Gruppe vermindert sich stufenweise mit steigendem Atomgewicht die Affinität der Elemente zum Wasserstoff. Dennoch ist die Zahl der Wasserstoffatome, welche mit einem Atome der anderen Elemente verbunden sind, für jede Gruppe eine constante. Wir müssen daher einem jeden Elemente in Beziehuug zum Wasserstoff eine besondere Function der Affinität zuschreiben, welche man Quantivalenz oder Werthigkeit oder Atomigkeit nennt. Die Elemente der Fluorgruppe sind einwerthig oder monovalent; die Elemente der Sauerstoffgruppe sind zweiwerthig oder bivalent; der Stickstoff und seine Analogen sind dreiwerthig; der Kohlenstoff und das Silicium endlich sind vierwerthige Elemente, — wenn man die Quantivalenz des Wasserstoffatomes als Einheit der Valenz annimmt. Die Halogene, welche sich mit einem Atom Wasserstoff verbinden, besitzen eine Affinitätseinheit; der Sauerstoff bindet zwei Wasserstoffatome, besitzt daher zwei Affinitätseinheiten etc.

Die Werthigkeit der Elemente bezeichnet man häufig durch über das Atomzeichen gesetzte Striche oder römische Ziffern:

$$\overset{I}{Cl}\quad \overset{II}{O}\quad \overset{III}{N}\quad \overset{IV}{C}.$$

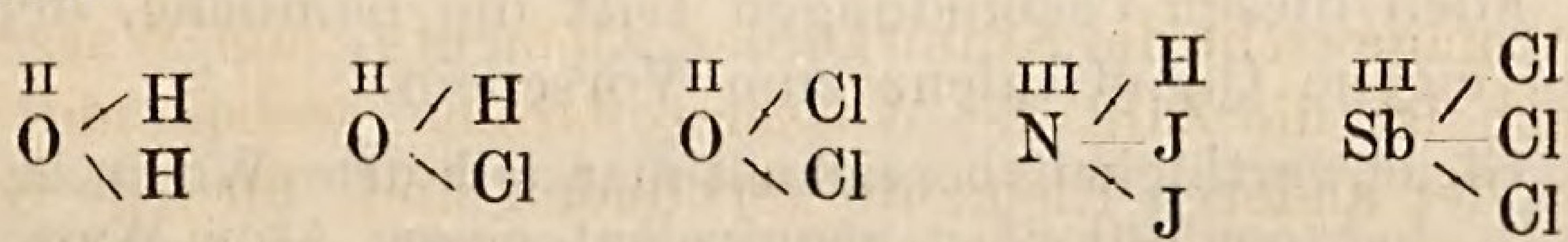
Die gegenseitige Bindung zweier Affinitätseinheiten bezeichnet man durch einen Bindestrich:



Chlorwasserstoff, Wasser, Ammoniak, Methan.

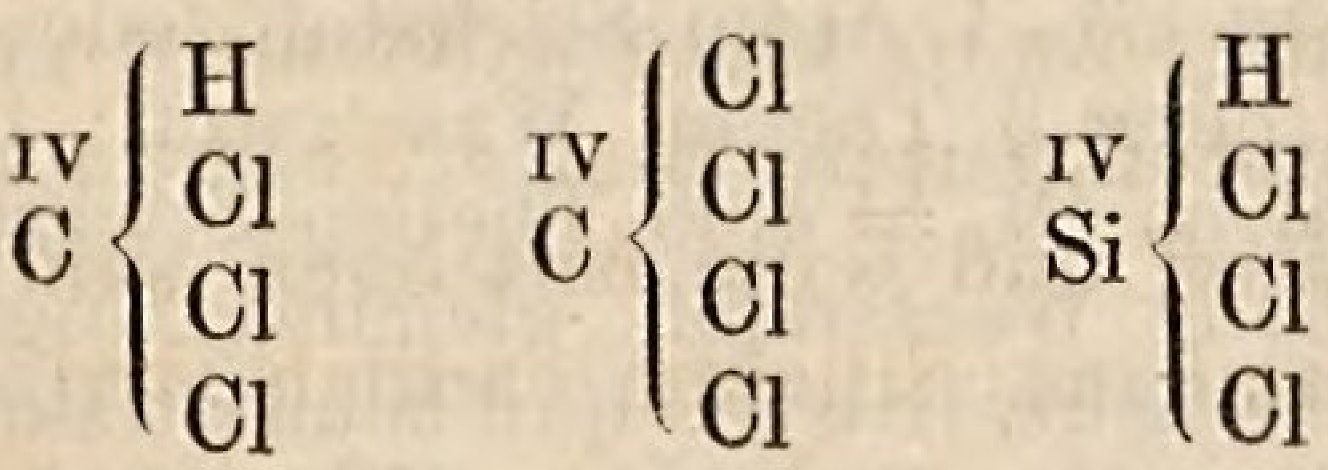
In diesen Formeln stellen die Atome des Sauerstoffs, des Stickstoffs, des Kohlenstoffs — überhaupt der **mehrwerthigen** Elemente —, gleichsam die Kerne vor, an welche sich die Wasserstoffatome lagern; ihre Valenzeinheiten sind gleichsam die Angriffspunkte für die Valenzeinheit des Wasserstoffs.

In diesen Molecülen können nun die Wasserstoffatome durch andere Elemente ersetzt oder substituirt werden (S. 148). Hierbei ersetzen die einwerthigen Halogenatome je ein Wasserstoffatom:



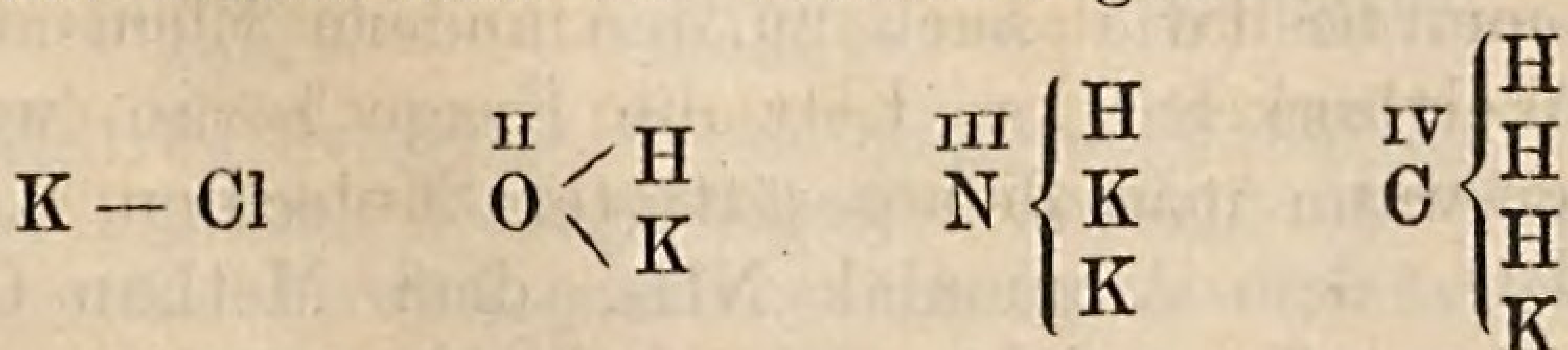
Wasser, Unterchlorige Säure, Chloroxyd, Jodstickstoff, Antimontrichlorid.

Anstatt der Bindestriche schreibt man auch bequemer Klammern:



Chloroform, Chlorkohlenstoff, Siliciumchloroform.

Durch Ersetzung des Wasserstoffs durch das einwerthige Metall Kalium erhält man die Verbindungen:



Kaliumchlorid, Kaliumhydroxyd, Dikaliumamid, Kaliummethyl.

Die zweiwerthigen Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel, ersetzen in den Wasserstoffverbindungen zwei Atome Wasserstoff:

$$\overset{III}{Sb}\begin{array}{l} \diagup Cl \\ \diagdown O \end{array} \qquad \overset{IV}{C}\begin{array}{l} \diagup H \\ - H \\ \diagdown O \end{array} \qquad \overset{IV}{C}\left\{\begin{array}{l} \overset{II}{O} \\ \overset{II}{O} \end{array}\right. \qquad \overset{IV}{Si}\left\{\begin{array}{l} \overset{II}{O} \\ \overset{II}{O} \end{array}\right. .$$

Antimon-chloroxyd — Methylen-oxyd — Kohlenstoff-dioxyd — Silicium-dioxyd.

Der dreiwerthige Stickstoff endlich kann 3 Atome Wasserstoff oder der Halogene ersetzen:

$$\overset{IV}{C}\left\{\begin{array}{l} \overset{III}{N} \\ H \end{array}\right. \quad \text{oder} \quad \overset{I}{H}-\overset{IV}{C}\equiv\overset{III}{N}$$

Cyanwasserstoff

$$\overset{IV}{C}\left\{\begin{array}{l} \overset{III}{N} \\ Cl \end{array}\right. \quad \text{oder} \quad \overset{I}{Cl}-\overset{IV}{C}\equiv\overset{III}{N}$$

Chlorcyan.

In allen diesen Verbindungen tritt die nämliche, den Elementen eigene Quantivalenz zum Vorschein.

Die Gleichwerthigkeit bezeichnet man mit dem Worte **Aequivalenz**. 1 Atom Chlor ist aequivalent einem Atom Wasserstoff; 35,5 Gewichtstheile Chlor sind mithin aequivalent einem Gewichtstheile Wasserstoff. 1 Atom Sauerstoff ist aequivalent 2 Atomen Wasserstoff; folglich 2 Gewichtstheile Wasserstoff 16 Gewichtstheilen Sauerstoff, oder 1 Theil Wasserstoff ist aequivalent 8 Theilen Sauerstoff. Ferner ist 1 Atom Stickstoff, oder 14 Theile, aequivalent 3 Atomen oder 3 Theilen Wasserstoff; 1 Theil Wasserstoff ist daher aequivalent $^{14}/_{3} = 4{,}66$ Theilen Stickstoff u. s. w. Diese, einem Gewichtstheile Wasserstoff gleichwerthigen Mengen nennt man **Aequivalentgewichte**, und benutzt sie noch jetzt zuweilen zur Vereinfachung der Rechnung. Wie aus dem vorhergehenden ersichtlich, sind die Aequivalentgewichte Theile der Atomgewichte, welche den Valenzeinheiten der Atome entsprechen.

Wenn mithin die Werthigkeit der Elemente in Beziehung zum Wasserstoff (wie auch zu den andern Elementen) eine bestimmte Grösse hat, so tritt die Frage heran, was resultiren wird, wenn man den gesättigten Molecülen, z. B. dem Wasser H_2O, dem Ammoniak NH_3, dem Methan CH_4, ein Atom Wasserstoff entzieht. Die dadurch erhaltenen **Gruppen oder Reste**:

$$\overset{II}{-O-H} \quad \overset{II}{-S-H} \quad \overset{III}{-N-H_2} \quad \overset{IV}{-C\equiv H_3}$$

Hydroxyl — Hydrosulfid — Amiod — Methyl

werden offenbar nicht im freien Zustande existiren können, da eine Affinitätseinheit des mehrwerthigen Elementes nicht gesättigt ist. Im freien Zustande ausgeschieden, werden daher solche Gruppen (ähnlich den elementaren Atomen) sich mit den freien Affinitätseinheiten vereinigen und zu complicirteren Körpern zusammentreten. So entstehen z. B. die Körper:

$$\overset{II}{HO}-\overset{II}{OH} \quad \overset{II}{HS}-\overset{II}{SH} \quad \overset{III}{H_2P}-\overset{III}{PH_2} \quad \overset{IV}{H_3C}-\overset{IV}{CH_3}$$

Wasserstoffhyperoxyd — Wasserstoffdisulfid — Flüssig. Phosphorwasserstoff — Dimethyl od. Aethan.

Zu einer derartigen Vereinigung ist namentlich der Kohlenstoff geneigt. Entzieht man dem Dimethyl oder Aethan C_2H_6 ein Atom Wasserstoff, so hinterbleibt die Aethyl genannte Gruppe

$$C_2H_5 \quad \text{oder} \quad \overset{IV}{H_3C}-\overset{IV}{CH_2}-$$

in welcher eine Kohlenstoffaffinität nicht gesättigt ist; dieselbe kann sie abermals mit einer Methylgruppe CH_3 vereinigen. Es entsteht so der Körper

$$C_3H_8 \quad \text{oder} \quad H_3C-\overset{IV}{CH_2}-\overset{IV}{CH_3}.$$

Durch Fortsetzung dieses Processes einer gleichsam kettenartigen Bindungsweise der Kohlenstoffatome erhält man eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen (C_4H_{10}, C_5H_{12} etc.) von der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} (vgl. Seite 141).

Es vereinigen sich aber nicht nur gleichartige Reste oder Gruppen, sondern auch ungleichartige:

$$\overset{III}{H_2N}-\overset{II}{OH} \quad \overset{IV}{H_3C}-\overset{II}{OH} \quad \overset{IV}{H_3C}-\overset{III}{NH_2}$$

Hydroxylamin — Methylhydroxyl — Methylamin.

Man bewirkt derartige Vereinigungen gewöhnlich vermittelst Reactionen doppelter Umlagerung. So entsteht das Methylhydroxyd (Holzgeist) durch Zusammenwirkung von Jodmethyl (CH_3J) mit Silberhydroxyl (AgOH):

$$CH_3J + AgOH = CH_3.OH + AgJ;$$

das Methylamin durch Zusammenwirkung von Jodmethyl und Ammoniak:

$$CH_3J + NH_3 = CH_3.NH_2 + HJ.$$

Das Dimethyl entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Jodmethyl:

$$2CH_3J + Na_2 = C_2H_6 + 2NaJ.$$

Indem das Natrium das Jod entzieht, setzt es die Methylgruppen in Freiheit, die sich dann miteinander verbinden.

Ferner können die mehrwerthigen Atome sich auch mit je zwei und je drei Affinitätseinheiten vereinigen (doppelte und dreifache Bindung):

III III	IV IV	IV IV
$\overset{III}{N}=\overset{III}{N}$ \ / O	$H_2\overset{IV}{C}=\overset{IV}{C}H_2$	$H\overset{IV}{C}\equiv\overset{IV}{C}H$
Stickstoff-oxydul	Aethylen Seite 141	Acethylen Seite 142.

Durch völlige gegenseitige Vereinigung entstehen dann die freien Elemente:

$H—H$	$O=O$	$N\equiv N$	$C\equiv C$
Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlenstoff.

Diese Weise der Aneinanderlagerung oder Verbindung der Atome im Molecül, nicht mit ihrer ganzen Masse, sondern nach einzelnen Affinitätseinheiten, nennt man chemische Constitution oder chemische Structur der Körper; die sie darstellenden Formeln bezeichnet man als Constitutions- oder Structurformeln. Natürlich wird durch die chemische Structur nicht die wirkliche Lagerung der Atome im Raume bezeichnet, über welche wir nichts wissen. Das Grundprincip der chemischen Structur besteht darin, dass *die Affinitätseinheit eines Atomes sich mit der Affinitätseinheit eines anderen Atomes bindet.*

Diese einfachen Verhältnisse werden jedoch durch folgende Umstände complicirt. Wir sahen, dass unter den Elementen der Stickstoffgruppe Phosphor und Antimon sich mit 3 und 5 Atomen Chlor und der Halogene verbinden; dass Schwefel, Selen und Tellur mit 2 und mit 4 Atomen Chlor oder Brom zusammentreten; dass das Jod mit 1 und mit 3 Atomen Chlor und mit 5 Atomen Br sich vereinigt. Nur die vier-

werthigen Elemente Kohlenstoff und Silicium vermögen, wie 4 Atome Wasserstoff, so auch nicht mehr als 4 Atome der Halogene zu binden:

IV CCl_4	III PCl_3	II SCl_2	I JCl
—	V PCl_5	IV SCl_4	III JCl_3
—	—	—	V JBr_5

Es scheint daher, dass die Elemente (mit Ausnahme des Kohlenstoffs) in Beziehung zum Chlor (und den Halogenen) nicht eine solche constante Werthigkeit äussern, wie in Beziehung zum Wasserstoff. Phosphor und seine Analogen erscheinen 3- und 5-werthig, die Elemente der Schwefelgruppe 2- und 4-werthig; das Jod endlich erscheint 1-, 3- und 5-werthig.

Diese höhere Werthigkeit der Metalloide äussert sich noch deutlicher und allgemeiner an den mehr beständigen Sauerstoffverbindungen. Wir kennen für die Elemente der betrachteten vier Gruppen folgende Sauerstoffverbindungen, wobei die Glieder einer jeden Gruppe ganz analoge Verbindungen geben:

IV CO_2	III N_2O_3	II (SCl_2)	I Cl_2O
—	V N_2O_5	IV SO_2	III Cl_2O_3
—	—	VI SO_3	V J_2O_5
—	—	—	VII J_2O_7.

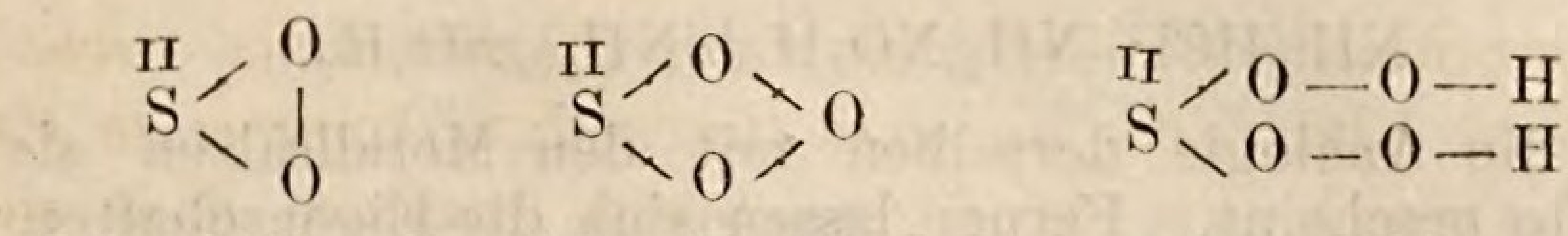
Die Werthigkeit des Jods (und der Halogene) erreicht hier 7, die der Elemente der Schwefelgruppe 6 Affinitätseinheiten. Die Elemente der Stickstoffgruppe sind sowohl in Beziehung zum Chlor als zum Sauerstoff nicht mehr als fünfwerthig. Der Kohlenstoff endlich äussert sowohl zum Wasserstoff als zum Chlor und Sauerstoff nicht mehr als vier Affinitätseinheiten. Noch deutlicher treten diese Verhältnisse, wie wir sehen werden, bei den Hydroxylderivaten der Oxyde, bei den Säuren auf.

Wir schliessen daher, *dass die Quantivalenz nicht eine absolute, den Elementen an und für sich zukommende Eigenschaft ist* (gleich den Atomgewichten), sondern dass sie als *eine relative Function der Zusammenwirkung der verschiedenartigen Elemente erscheint.* Im Allgemeinen kann man zweierlei Werthigkeiten unterscheiden: die Wasserstoffwerthigkeit und die Halogen- oder Sauerstoffwerthigkeit. Die Wasserstoffwerthigkeit ist für alle Elemente eine *constante:* für Cl = 1, für O = 2, für N = 3, für C = 4. In Beziehung auf Sauerstoff scheint die Quantivalenz der meisten Elemente eine wechselnde zu sein; und zwar variirt sie, wie aus den oben angegebenen Formeln ersichtlich, für die Elemente der Chlorgruppe von 1 zu 3 zu 5 und zu 7; für die Elemente der Schwefelgruppe von 2 zu 4 zu 6; für den Phosphor und seine Analogen von 3 zu 5. Das regelmässige Ansteigen der Maximalvalenz von C = 4 bis Cl = 7 spricht für das wirkliche Stattfinden des Wechsels der Valenz. Wir werden später sehen, dass diese Veränderlichkeit der Valenz ihren vollen Ausdruck und Verallgemeinerung findet in dem periodischen System der Elemente, welches auf der Gruppirung der Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte beruht.

In dieser eben dargestellten Weise stellt sich der Begriff der Quantivalenz vom rein empirischen Standpunkt aus betrachtet dar. Es giebt aber noch eine andere Anschauung, welche, die Veränderlichkeit negirend, die Werthigkeit als eine absolute constante Eigenschaft der Elementaratome betrachtet. Nach dieser Anschauung lässt sich die wahre Werthigkeit oder Atomigkeit nur aus den Wasserstoffverbindungen ableiten: die Halogene sind absolut einwerthig, die Elemente der Sauerstoffgruppe zweiwerthig, die Elemente der Stickstoffgruppe dreiwerthig. Um die constante Atomigkeit für alle Verbindungen durchzuführen, werden verschiedene Annahmen gemacht. Zur Erklärung der Sauerstoffverbindungen nimmt man eine kettenförmige Bindungsweise der zweiwerthigen Sauerstoffatome an, in derselben Art wie sich die Kohlenstoffatome in den Kohlenstoffverbindungen verketten (Seite 163), — wie aus folgenden Formeln ersichtlich:

$$\overset{I}{Cl}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{I}{Cl} \qquad \overset{I}{Cl}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{I}{H}$$

Chlortrioxyd Ueberchlorsäure



Schwefeldioxyd Schwefeltrioxyd Schwefelsäure

$\overset{II}{O}=\overset{III}{N}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{III}{N}-\overset{II}{O}$ Stickstoffpentoxyd

$\overset{II}{O}=\overset{III}{N}-\overset{II}{O}-\overset{II}{O}-\overset{I}{H}$ Salpetersäure.

Darnach wäre die Zahl der sich kettenförmig bindenden Sauerstoffatome eine willkürliche, nahezu unbegrenzte, ähnlich wie die der Kohlenstoffatome in den Kohlenstoffverbindungen. Indessen findet factisch eine Maximalverbindungsfähigkeit der verschiedenen Elementgruppen für Sauerstoff statt, welche sehr regelmässig von Gruppe zu Gruppe variirt (für Chlor = 7, für Schwefel = 6, für Stickstoff = 5, für Kohlenstoff = 4). Jedenfalls muss aber auch bei Annahme der constanten Atomigkeitslehre die Ursache für die verschiedene Anzahl der sich zusammenkettenden Sauerstoffatome in der Natur des anderen Elementes begründet sein.

Zur Erklärung der andern Verbindungen nach der constanten Atomigkeitslehre wird ein Unterschied statuirt zwischen atomistischen und molecularen Verbindungen. Atomistische Verbindungen sind solche, welche sich aus der constanten Atomigkeit erklären lassen. Die Molecularverbindungen entstehen durch Zusammenlagerung zweier oder mehrerer ganzer Molecüle, auf Grund neu supponirter Molecularaffinitäten. So werden die Körper PCl_5, SCl_4, JCl_3 als Additionsproducte von atomistischen Verbindungen mit Chlormolecülen betrachtet:

PCl_3,Cl_2	SCl_2,Cl_2	JCl,Cl_2
Phosphorpenta-chlorid	Schwefel-dichlorid	Jod-trichlorid.

Einen Beweis, dass diese Verbindungen anders constituirt seien als die wahren Atomverbindungen, sah man darin, dass dieselben beim Uebergang in Dampfform in einfachere Verbindungen zerfallen; die Molecularverbindungen sollten nicht in Dampfform existiren können. Wir sahen aber, dass die Zersetzung der Molecüle PCl_5,SCl_4 nur eine allmählige mit der Temperatur zunehmende ist, und dass dieselben bei niedrigeren Temperaturen unzersetzt in Dampfform existiren (vgl. Seite 125). Auch wahre Atomverbindungen wie SO_4H_2 und NO_3H zersetzen sich häufig bei ihrer Verwandlung in Dampf in einfachere Molecüle (vgl. Schwefelsäure).

Die Salze des Ammoniaks werden nach der constanten Atomigkeitslehre nicht als Ammoniumverbindungen ($\overset{V}{N}H_4Cl$, $NO_2.\overset{V}{N}H_4$, $S(\overset{V}{N}H_4)_2$ — Seite 114) sondern als Additionsproducte von Ammoniak mit Säuren aufgefasst:

$$NH_3,HCl \quad NH_3,NO_3H \quad (NH_3)_2,SO_4H_2,$$

wodurch die Analogie derselben mit den Metallsalzen als eine räthselhafte erscheint. Ferner lassen sich die Eigenschaften vieler Verbindungen, wie $\overset{V}{P}OCl_3$, $(CH_3)_3\overset{IV}{S}.OH$, $(CH_3)_2\overset{IV}{S}O$, $(CH_3)_4\overset{V}{N}.OH$ und anderer, kaum nach der constanten Valenzlehre deuten.

Freilich lässt sich bis jetzt der Annahme von Moleculařadditionen noch nicht ganz entrathen, namentlich für die sogenannten Krystallwasserverbindungen; es besteht aber das mit Erfolg angebahnte Bestreben, alle solche Verbindungen auf Grund der höhern Quantivalenz der Elemente abzuleiten. Während mithin die constante Atomigkeitslehre nur die sogenannten atomistischen Verbindungen zusammenfasst, zieht die erweiterte Valenzlehre auch alle andern in den Kreis der Verallgemeinerung.

Die oben dargelegten Grundlagen der chemischen Structur äussern sich am deutlichsten und am gesetzmässigsten an dem Kohlenstoff. Die Constitution der unzähligen Menge von Kohlenstoffverbindungen erklärt sich aus der Vierwerthigkeit der Kohlenstoffatome und ihrer Fähigkeit sich mit einzelnen Affinitätseinheiten untereinander zu binden. In den andern, sogenannten anorganischen Verbindungen stellen sich die Valenz- und Structurverhältnisse komplicirter dar, und sind weit weniger erforscht worden; aber auch in ihnen äussern sich jetzt schon so viele Regelmässigkeiten, dass dadurch das factische Material bedeutend vereinfacht und übersichtlicher gemacht wird. Die Lehre von der Valenz und Structur ist der erste Versuch, die dem Gesetze der multiplen Proportionen zu Grunde liegenden Thatsachen auf Functionen der Elementaratome zurückzuführen. Da diese Lehre nur factische Verhältnisse zusammenfasst, so kann sie nicht negirt, sondern nur weiter entwickelt werden.

Sauerstoffverbindungen der Metalloide.

Fast alle Sauerstoffverbindungen der Metalloide sind säurebildender Natur; bei der Zusammenwirkung mit Wasser geben sie Säuren:

J_2O_7 Jod-heptoxyd	+	H_2O	=	$2JO_4H$ Ueberjodsäure
SO_3 Schwefel-trioxyd	+	H_2O	=	SO_4H_2 Schwefelsäure
P_2O_5 Phosphor-pentoxyd	+	$3H_2O$	=	$2PO_4H_3$ Phosphorsäure.

Umgekehrt können diese Oxyde durch Entziehung der Elemente des Wassers aus den Säuren entstehen; man bezeichnet sie daher gewöhnlich als Anhydride der entsprechenden Säuren: J_2O_7 als Ueberjodsäure-anhydrid; SO_3 als Schwefelräure-anhydrid, P_2O_5 als Phosphorsäure-anhydrid u. s. w.

Durch Ersetzung des Wasserstoffs der Säuren durch Metalle entstehen die Salze. Je nach der Menge der durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatome unterscheidet man die Säuren als einbasische, zweibasische, dreibasische oder monohydrische, dihydrische, trihydrische etc.

Aehnlich den Metalloiden sind die Metalle verschiedenwerthig; die einwerthigen Metalle (Natrium, Kalium, Silber) ersetzen je ein Wasserstoffatom, die mehrwerthigen ersetzen mehrere Wasserstoffatome. Es können daher die mehrwerthigen Metalle mehrere Säurereste binden. Es erklärt sich hieraus die Bedeutung z. B. folgender chemischer Formeln:

SO_4K_2 Schwefelsaures Kalium	SO_4KNa Schwefelsaures Kalium-Natrium	$SO_4\overset{II}{Ca}$ Schwefelsaures Calcium
NO_3K Salpetersaures Kalium	$(NO_3)_2\overset{II}{Cu}$ Salpetersaures Kupfer	$(NO_3)_3\overset{III}{Bi}$ Salpetersaures Wismuth

Anstatt der eben gebrauchten Benennungen für die Salze gebraucht man häufig auch andere, aus dem Lateinischen abgeleitete. So heissen die Salze der Schwefelsäure Sulfate (z. B. Kaliumsulfat SO_4K_2); die Salze der Salpetersäure — Nitrate (z. B. Natriumnitrat NO_3Na); die der Phosphorsäure — Phosphate, u. s. w. Die Zeichen der Metalle werden gleichgültig bald am Anfang, bald am Ende der chemischen Formeln für die Salze geschrieben; im letztern Falle

will man damit ausdrücken, dass die Metallatome mit dem Sauerstoff verbunden sind.

1. Sauerstoffverbindungen der Halogene.

Mit Ausnahme des Fluors können die Halogene Chlor, Brom und Jod mit Sauerstoff Anhydride und Säuren bilden, welche ganz analog constituirt sind, obgleich nicht für jedes Halogen alle Glieder bekannt sind. Die Säuren enthalten ein Atom durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs und sind daher einbasisch.

Das Chlor bildet folgende Anhydride und Säuren:

Anhydride.	Säuren.	
Cl_2O	$ClOH$	Unterchlorige Säure
Cl_2O_3	ClO_2H	Chlorige Säure
(Cl_2O_5)	ClO_3H	Chlorsäure
(Cl_2O_7)	ClO_4H	Ueberchlorsäure.

Die Anhydride Cl_2O_5 und Cl_2O_7 (den Anhydriden J_2O_5 und J_2O_7 entsprechend) sind nicht bekannt. Es existirt aber ein Körper Cl_2O_4 welcher als gemischtes Anhydrid der chlorigen Säure und Chlorsäure betrachtet werden muss.

Die chemische Structur dieser Verbindungen wird durch folgende Formeln ansgedrückt:

$$\overset{I}{Cl} - \overset{II}{O} - \overset{I}{Cl} \qquad\qquad \overset{I}{Cl} - \overset{II}{O} - H$$

Unterchlorigsäureanhydrid — Unterchlorige Säure

$$O\overset{III}{Cl} - O - \overset{III}{Cl}O \qquad\qquad (\overset{III}{Cl}O) - OH$$

Chlorigsäureanhydrid — Chlorige Säure

$$O_2\overset{V}{Cl} - O - \overset{V}{Cl}O_2 \qquad\qquad (\overset{V}{Cl}O_2) - OH$$

Chlorsäureanhydrid — Chlorsäure

$$O_3\overset{VII}{Cl} - O - \overset{VII}{Cl}O_3 \qquad\qquad (\overset{VII}{Cl}O_3) - OH$$

Ueberchlorsäureanhydrid — Ueberchlorsäure

$$O\overset{III}{Cl} - O - \overset{V}{Cl}O_2$$

Chlorig-Chlorsäure-anhydrid.

In den Säuren nimmt man die Existenz der einwerthigen Gruppe OH (Hydroxyl oder Wasserrest) an, in welcher der Wasserstoff, bei der Einwirkung von Metallen oder Basen,

durch Metalle ersetzt werden kann. Die mit dem Hydroxyl verbundene Gruppe (ClO_2 oder ClO_3) nennt man S ä u r e r e s t oder S ä u r e r a d i c a l. In den Anhydriden sind 2 Säureradicale durch ein Sauerstoffatom gebunden; bei der Einwirkung von Wasser zerfallen sie in 2 Molecüle Säure:

$$\begin{matrix} \overset{III}{OCl} \diagdown \\ \overset{III}{OCl} \diagup \end{matrix} O + O \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{matrix} = \begin{matrix} \overset{III}{ClO} - OH \\ \overset{III}{ClO} - OH \end{matrix}$$

Die Salze der Ueberchlorsäure werden Hyperchlorate genannt; die der Chlorsäure — Chlorate; die der chlorigen Säure — Chlorite; die der unterchlorigen Säure — Hypochlorite.

Chloroxyd Cl_2O, oder Unterchlorigsäureanhydrid, entsteht beim Ueberleiten von trockenem Chlorgas über gefälltes trockenes Quecksilberoxyd in der Kälte:

$$HgO + 2Cl_2 = HgCl_2 + OCl_2.$$

Das entwickelte Gas wird in einer gebogenen, in einer Kältemischung gekühlten Glasröhre condensirt.

Das Chloroxyd ist eine rothbraune, chlorähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei $+20^0$ siedet, indem sie sich in einen gelben Dampf verwandelt. Die Dampfdichte beträgt 43,5 ($H = 1$), entsprechend der Formel $Cl_2O = 87$. Das Chloroxyd ist sehr unbeständig und zerfällt schon nach wenigen Stunden in Chlor und Sauerstoff. Es wirkt heftig oxydirend und stark bleichend. In Wasser löst es sich zu wässeriger unterchloriger Säure:

$$Cl_2O + H_2O = 2ClOH.$$

Durch Salzsäure wird es in Wasser und Chlor zerlegt:

$$Cl_2O + 2HCl = H_2O + 2Cl_2.$$

Unterchlorige Säure ClOH ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Man erhält dieselbe durch Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem frisch gefälltes Quecksilberoxyd suspendirt ist; die Lösung kann destillirt werden. Die concentrirte Lösung ist gelblich gefärbt und zersetzt sich leicht im Licht. Sie wirkt stark oxydirend und bleichend. Die bleichende Wirkung der unterchlorigen Säure, welche auf der Ausschei-

dung von Sauerstoff im Entstehungszustande beruht, ist doppelt so gross, als die des freien Chlors, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich:

$$Cl_2 + H_2O = 2HCl + O$$
$$2ClOH = 2HCl + O_2.$$

Die unterchlorige Säure ist eine sehr schwache Säure, welche kohlensaure Salze nicht zu zersetzen vermag. Man erhält die Salze (Bleichsalze, siehe Chlorkalk) durch Einwirkung von Chlor in der Kälte auf starke Basen:

$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaOCl + H_2O.$$

Beim Erhitzen der Lösungen dieser Salze mit verdünnter Salpetersäure destillirt die freie Säure über.

Chlortrioxyd Cl_2O_3 oder Chlorigsäureanhydrid entsteht durch Reduction der Chlorsäure, wenn man ein Gemenge von Kaliumchlorat ($KClO_3$), Salpetersäure und reducirenden Substanzen, wie Arsentrioxyd As_2O_3, erwärmt:

$$2ClO_3H = Cl_2O_3 + H_2O + O_2.$$

Es entweicht ein grüngelbes Gas, welches bei -20^0 condensirt werden kann. Das Chlortrioxyd ist eine rothbraune Flüssigkeit, welche gegen 0^0 siedet und sich leicht zersetzt. Die Dämpfe explodiren heftig beim Erwärmen über 50^0. In Wasser löst sich das Chlortrioxyd zu **chloriger Säure** ClO_2H oder $ClO.OH$, welche in freien Zustande nicht bekannt ist. Mit den Alkalien bildet die chlorige Säure Salze, welche Chlorite genannt werden.

Chlortetroxyd Cl_2O_4 ist das gemischte Anhydrid von Chlorsäure und chloriger Säure, da es durch Wasser und Alkalien in diese beiden Säuren zerlegt wird:

$$\left.\begin{matrix}ClO\\ClO_2\end{matrix}\right\}O + H_2O = \underset{\text{Chlorige Säure}}{ClO.OH} + \underset{\text{Chlorsäure.}}{ClO_2.OH}$$

Es bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumchlorat (ClO_3K); bei schwachem Erwärmen entweicht ein dunkelgelbes Gas, welches sich bei -20^0 zu einer rothgelben Flüssigkeit condensirt. Das Chlortetroxyd wirkt stark oxydirend, ist sehr unbeständig und zersetzt sich leicht im Tageslicht mit heftiger Explosion. Man muss daher stets

vermeiden, Schefelsäure mit Kaliumchlorat zu mischen. Gefahrlos lässt sich die Bildung des Chlortetroxyds und seine stark oxydirende Wirkung in folgendem Versuche zeigen. In ein spitz zulaufendes Kelchglas mit Wasser wirft man etwas Kaliumchlorat und einige Stückchen gelben Phosphors; alsdann lässt man aus einer bis zum Boden des Kelchglases eingesenkten Pipette tropfenweise Schwefelsäure zufliessen. Durch Einwirkung des entwickelten Chlortetroxyds verbrennt dann der Phosphor unter dem Wasser mit hellem Licht.

Die Gasdichte des Chlortetroxydes ist = 33,7 (H = 1) gefunden worden; die gasförmigen Molecüle besitzen daher die Formel ClO_2 (= 67,5). Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass bei niedriger Temperatur die Molecüle die verdoppelte Formel Cl_2O_4 besitzen; es wird dies durch die angegebene Zersetzungsweise mit Wasser, wie auch durch die volle Analogie des Chlortetroxydes mit dem Stickstofftetroxyd bestätigt, für welches eine Dissociation der Molecüle N_2O_4 in die Molecüle NO_2 nachgewiesen ist.

Chlorsäure $HClO_3$ oder $ClO_2.OH$ bildet sich bei der Zersetzung einer wässerigen Lösung von Baryumchlorat mittelst Schwefelsäure:

$$\underset{\text{Baryumchlorat}}{(ClO_3)_2\overset{II}{Ba}} + SO_4H_2 = \underset{\text{Baryumsulfat.}}{SO_4\overset{II}{Ba}} + 2ClO_3H$$

Das Baryumsulfat scheidet sich als weisses, unlösliches Pulver aus und wird von der wässerigen Lösung der Chlorsäure abfiltrirt. Die wässerige Lösung kann unter der Luftpumpe bis zum specif. Gewicht 1,28 concentrirt werden; sie enthält dann gegen 40% Chlorsäure, ist ölartig und zersetzt sich beim Erwärmen auf 40° in Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure ClO_4H. Die concentrirte Lösung der Chlorsäure wirkt stark oxydirend; Schwefel, Phosphor, Alkohol, Papier entzünden sich in ihr. Durch Salzsäure wird aus der Chlorsäure und ihren Salzen Chlor ausgeschieden:

$$ClO_3H + 5HCl = 3H_2O + 3Cl_2.$$

Die Salze der Chlorsäure entstehen, neben Chlormetallen, bei der Einwirkung von Chlor in der Hitze auf viele Basen (vgl. Kaliumchlorat):

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + ClO_3K + 3H_2O.$$

Ueberchlorsäure ClO_4H oder $ClO_3.OH$ ist unter allen Sauerstoffverbindungen des Chlors die beständigste. Sie bildet sich, wie angegeben, durch Zersetzung der Chlorsäure; leichter wird sie aus ihren Salzen abgeschieden. Erhitzt man Kaliumchlorat zum Schmelzen, so entweicht Sauerstoff und bildet sich Kaliumhyperchlorat:

$$2ClO_3K = ClO_4K + KCl + O_2.$$

Erwärmt man das Kaliumhyperchlorat mit 4 Theilen Schwefelsäure, so destillirt Ueberchlorsäre über:

$$2ClO_4K + SO_4H_2 = SO_4K_2 + 2ClO_4H.$$

Die reine Ueberchlorsäure ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche an der Luft stark raucht; specif. Gewicht 1,78 bei 15°. Sie siedet bei 110°. Sie kann nicht aufbewahrt werden, da sie sich nach einigen Tagen unter heftiger Explosion zersetzt. In Berührung mit Phosphor, Papier, Kohle und anderen organischen Substanzen explodirt sie. Auf der Haut erzeugt sie schmerzhafte Wunden. In Wasser löst sich die Ueberchlorsäure mit Zischen und giebt mit einem Molecül Wasser das krystallinische Hydrat $ClO_4H + H_2O$, welches bei 50° schmilzt; die Krystalle rauchen an der Luft und zerfliessen allmählig. Das zweite Hydrat $ClO_4H + 2H_2O$ stellt eine dicke, ölige, der Schwefelsäure ähnliche Flüssigkeit dar, welche bei 208° unverändert siedet. Man erhält es auch beim Eindampfen der wässerigen Lösungen von Ueberchlorsäure und Chlorsäure. Destillirt man das krystallinische Hydrat, so zerfällt es in wasserfreie Ueberchlorsäure und in das zweite Hydrat.

Das Brom bildet folgende Sauerstoffverbindungen:

$BrOH$	Unterbromige Säure
BrO_3H	Bromsäure
BrO_4H	Ueberbromsäure.

Die den Säuren entsprechende Anhydride sind nicht bekannt. Die Säuren sind den entsprechenden Säuren des Chlors ganz ähnlich.

Unterbromige Säure $BrOH$ bildet sich bei der Einwirkung von Bromwasser auf Quecksilberoxyd; die wässerige Lösung

kann im verdünnten Raume destillirt werden und besitzt alle Eigenschaften der unterchlorigen Säure.

Bromsäure BrO_3H kann aus dem Baryumbromat $(BrO_3)_2Ba$ durch Schwefelsäure abgeschieden werden. Sie entsteht ebenfalls bei der Einwirkung von Brom auf unterchlorige Säure und auf Chlorsäure, — in letzterem Falle ersetzt das Brom direct das Chlor:

$$2ClO_3H + Br_2 = 2BrO_3H + Cl_2.$$

In der nämlichen Weise entsteht aus Ueberchlorsäure die **Ueberbromsäure** BrO_4H:

$$2ClO_4H + Br_2 = 2BrO_4H + Cl_2.$$

Beide Säuren sind nur in wässeriger Lösung bekannt und sind den entsprechenden Säuren des Chlors sehr ähnlich.

Das Jod bildet folgende Anhydride und Sänren:

J_2O_5	JO_3H	Jodsäure
(J_2O_7)	JO_4H	Ueberjodsäure.

Jodsäure JO_3H. Ihre Salze (Jodate) entstehen analog denen der Chlorsäure und Bromsäure durch Auflösen von Jod in eine Lösung von Kalium- oder Natriumhydrat:

$$6KOH + 3J_2 = 5KJ + JO_3K + 3H_2O.$$

Die freie Säure kann durch Oxydation von Jod mit starker Salpetersäure, oder durch Einwirkung von Jod auf Chlorsäure oder Bromsäure erhalten werden, wobei das Jod direct Chlor resp. Brom ausscheidet:

$$2ClO_3H + J_2 = 2JO_3H + Cl_2.$$

Beim Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt die freie Jodsäure in farblosen rhombischen Tafeln. Die Lösung wirkt stark oxydirend. Auf 170° erhitzt zerfällt die Jodsäure in Wasser und Jodsäureanhydrid:

$$2JO_3H = J_2O_5 + H_2O.$$

Jodsäureanhydrid J_2O_5 stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, welches sich in Wasser zu Jodsäure löst. Bei 300° zerfällt es in Jod und Sauerstoff.

Ueberjodsäure JO_4H entsteht bei der Einwirkung von Jod auf Ueberchlorsäure:

$$2ClO_4H + J_2 = 2JO_4H + Cl_2.$$

Beim Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt sie mit 2 Molecülen Wasser ($JO_4H, 2H_2O$ — vgl. Natriumhyperjodat). Die Krystalle zerfliessen an der Luft, schmelzen bei 130° und zersetzen sich bei höherem Erhitzen in Wasser und Ueberjodsäureanhydrid, welches letztere leicht in Sauerstoff und Jodsäureanhydrid zerfällt:

$$2(JO_4H + 2H_2O) = J_2O_5 + O_2 + 5H_2O.$$

Die Sauerstoffverbindungen der Halogene zeigen in einigen Beziehungen ein den Wasserstoffverbindungen entgegengesetztes Verhalten. Während die Affinität der Halogene zum Wasserstoff mit steigendem Atomgewicht vom Fluor zum Jod stufenweise abnimmt (Seite 44), nimmt die zum Sauerstoff in umgekehrter Weise zu. Das Fluor vermag sich mit Sauerstoff nicht zu verbinden; die Verbindungen des Chlors und Broms sind wenig beständig und im freien Zustande meist nicht bekannt; die Verbindungen des Jods dagegen sind die beständigsten. Hiermit steht in Verbindung, dass in den höheren Sauerstoffverbindungen Chlor durch Brom, und Brom durch Jod direct ausgeschieden wird, während bei den Wasserstoff- und Metallverbindungen der Halogene gerade umgekehrt Jod und Brom durch Chlor verdrängt werden.

Ferner zeigen die Sauerstoffverbindungen die Eigenthümlichkeit, dass ihre Beständigkeit mit steigendem Sauerstoffgehalt zunimmt. Die niedrigsten Säuren $ClOH$, ClO_2H, $BrOH$ sind auch in ihren Salzen sehr unbeständig; sie haben nur einen schwach sauern Charakter und werden selbst durch Kohlensäure aus ihren Salzen ausgeschieden. Am energischsten und stabilsten sind die höchsten Säuren ClO_4H, BrO_4H, JO_4H, in welchen die Maximalvalenz der Halogene zum Ausdruck kommt (vgl. Seite 170). Ganz ähnlich sind auch in der Schwefel- und Stickstoffgruppe die der Maximalwerthigkeit dieser Elemente entsprechenden Sauerstoffverbindungen die

beständigsten, — ein Verhalten, welches kaum mit der Annahme einer kettenförmigen Gruppirung der Sauerstoffatome (gemäss der constanten Atomigkeitslehre, siehe Seite 166) zu vereinigen ist.

2. Sauerstoffverbindungen der Elemente der Schwefelgruppe.

Die Elemente Schwefel, Selen und Tellur verbinden sich mit 2 Atomen Wasserstoff und geben Sauerstoffsäuren, welche ebenfalls 2H enthalten:

$$H_2S \quad SO_3H_2 \quad SO_4H_2.$$

In diesen Säuren können 1 und 2 Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden: sie sind daher *zweibasisch*. Durch Ersetzung von 1 Atom H entstehen die sogenannten *sauren* oder *primären* Salze, während durch Ersetzung beider Wasserstoffe die *neutralen* oder *secundären* Salze erhalten werden:

SO_4KH	SO_4K_2
Saures Kaliumsulfat	Neutrales Kaliumsulfat.

1. Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

—	(SO_2H_2) Hydroschweflige Säure
SO_2 Schwefligsäure-anhydrid	SO_3H_2 Schweflige Säure
SO_3 Schwefelsäure-anhydrid	SO_4H_2 Schwefelsäure.

Ausser diesen so zu sagen normalen Verbindungen, existiren noch andere complicirtere, welche wir später betrachten werden.

Die Structur dieser Verbindungen kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

$$\overset{IV}{O=S=O}$$
Schwefeldioxyd

$$O=\overset{IV}{S}\begin{matrix}/OH\\ \backslash OH\end{matrix}$$ *)
Schweflige Säure

$$O=\overset{VI}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}=O$$
Schwefeltrioxyd

$$O=\overset{VI}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}\begin{matrix}/OH\\ \backslash OH\end{matrix}$$
Schwefelsäure.

Schwefeldioxyd SO_2 oder Schwefligsäureanhydrid entsteht beim Verbrennen von Schwefel oder einigen Schwefelverbindungen an der Luft:

$$S + O_2 = SO_2.$$

Aehnlich wie durch freien Sauerstoff wird die Verbrennung auch durch Einwirkung einiger ihren Sauerstoff leicht abgebenden Metalloxyde bewirkt (wie Kupferoxyd, Manganhyperoxyd). Am geeignetesten stellt man das Schwefeldioxyd im Laboratorium durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Quecksilber oder Kupfer dar:

$$2SO_4H_2 + Cu = \underset{\text{Kupfersulfat.}}{SO_4Cu} + SO_2 + 2H_2O$$

Aehnlich wird die Schwefelsäure auch durch Erhitzen mit Kohle zersetzt:

$$2SO_4H_2 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O.$$

Man erhält aber dann ein Gemenge von Schwefeldioxyd- und Kohlendioxydgas, welches nur schwer zu trennen ist. Wegen seiner Löslichkeit in Wasser muss man das Schwefeldioxydgas über Quecksilber auffangen.

Das Schwefeldioxyd ist ein farbloses Gas von erstickendem Geruch. Seine Gasdichte beträgt 32 ($H = 1$) entsprechend der Molecularformel $SO_2 = 64$. Es verdichtet sich bei

*) Die Structur der schwefligen Säure muss vielleicht durch die Formel $H-\overset{VI}{SO_2}-OH$ ausgedrückt werden, nach welcher 1 Atom H mit Schwefel verbunden, das andere aber als Hydroxyl enthalten ist. Es ergiebt sich dies aus der Betrachtung der Kohlenstoffverbindungen der schwefligen Säure. Wahrscheinlich existiren aber in Verbindungen beide Structurfälle, da zwei isomere Reihen von neutralen Aethern der schwefligen Säure bekannt sind.

— 15° C., oder bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Druck von 2 Atmosphären, zu einer farblosen Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,45, welche bei — 76° krystallinisch erstarrt und bei — 10° siedet. Beim Verdunsten absorbirt das flüssige Schwefeldioxyd viel Wärme; giesst man auf Quecksilber, welches sich in einem Thontiegel befindet, flüssiges SO_2 und beschleunigt man die Verdunstung durch Aufblasen von Luft, so erstarrt das Quecksilber. Wasser löst gegen 50 Volume Schwefeldioxydgas, welches beim Erwärmen wieder ausgeschieden wird; die Lösung zeigt alle chemischen Eigenschaften des freien Gases.

Das Schwefeldioxyd besitzt grosse Affinität zum Sauerstoff. Im trockenen Zustande vereinigen sich beide Gase, wenn man ihr Gemenge über schwach erhitzten Platinschwamm leitet; es bildet sich dabei Schwefeltrioxyd:

$$SO_2 + O = SO_3.$$

In wässeriger Lösung absorbirt das Dioxyd an der Luft allmählig Sauerstoff unter Bildung von Schwefelsäure:

$$SO_2 + H_2O + O = SO_4H_2.$$

Schneller geschieht die Oxydation des wässerigen Schwefeldioxyds zu Schwefelsäure durch die Einwirkung der Halogene Chlor, Brom und Jod:

$$SO_3H_2 + H_2O + Cl_2 = SO_4H_2 + 2HCl.$$

Durch die Affinität des Halogens zum Wasserstoff und der schwefligen Säure zum Sauerstoff wird hier die Zersetzung eines Moleculs Wasser bewirkt. Fügt man zu einer dunkeln Jodlösung schweflige Säure, so wird dieselbe entfärbt.

Aehnlich entzieht das Schwefligsäureanhydrid und seine Lösung (die schweflige Säure) vielen sauerstoffreichen Verbindungen Sauerstoff; es wirkt daher stark reducirend, indem es selbst zu Schwefelsäure oxydirt wird. So wird die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt; die rothe Lösung der Salze der Uebermangansäure wird unter Bildung von Manganoxydulsalzen entfärbt. Auch viele organische Farbstoffe, wie die der Blumen, werden durch SO_2 entfärbt. Es beruht hierauf die Anwendung des SO_2 zum Bleichen von Wolle und Seide, welche durch die gewöhnliche Chlorbleiche (Seite 27) stark angegriffen werden.

Andererseits wieder kann das Schwefeldioxyd durch stärkere Reductionsmittel reducirt werden; so wird durch Schwefelwasserstoff aus demselben Schwefel ausgeschieden:

$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 2S.$$

Ein Gemenge von gleichen Volumen SO_2 und Cl_2 vereinigt sich im directen Sonnenlicht zu Chlorsulfuryl SO_2Cl_2 (Seite 188). Lässt man Schwefeldioxyd auf erwärmtes Phosphorchlorid einwirken, so entsteht neben Phosphoroxychlorid der Körper $SOCl_2$:

$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3.$$

Das Chlorthionyl $SOCl_2$ kann als Schwefeldioxyd betrachtet werden, in welchem 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Chlor ersetzt ist. Es ist eine farblose Flüssigkeit von scharfem Geruch, welche bei 78° siedet. Durch Wasser wird es in Chlorwasserstoff und schweflige Säure zersetzt:

$$SOCl_2 + 2H_2O = SO\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2HCl.$$

Schweflige Säure SO_3H_2 ist in freiem Zustande nicht bekannt, aber wahrscheinlich in der wässerigen Lösung von SO_2 enthalten. Kühlt man die concentrirte Lösung auf 0° ab, so scheiden sich farblose cubische Krystalle aus, von der Zusammensetzung $(SO_2 + 15H_2O)$ oder $(SO_3H_2 + 14H_2O)$. Die schweflige Säure ist zweibasisch und giebt zwei Reihen Salze: die primären (SO_3KH) und secundären (SO_3K_2) Sulfite. Man erhält die Salze durch Sättigen der Basen mit SO_2-Lösung. Wird die schweflige Säure aus ihren Salzen durch stärkere Säuren ausgeschieden, so zerfällt sie in ihr Anhydrid und Wasser:

$$SO_3Na_2 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + H_2O.$$

Hydroschwefelige Säure SO_2H_2. Fügt man zu der wässerigen Lösung der schwefligen Säure Zink, so löst sich das Zink auf, ohne dass indessen Wasserstoff ausgeschieden wird. Man erhält eine gelbliche Lösung, welche Indigo- und Lackmuslösung energisch entfärbt. Schützenberger hat gezeigt, dass diese Eigenschaft der in der Lösung enthaltenen hydroschwefligen Säure zukommt, welche durch Einwirkung des durch Zink ausgeschiedenen Wasserstoffs auf ein zweites Molecül SO_2 entsteht:

$$SO_2 + H_2O + Zn = SO_3Zn + H_2 \text{ und}$$
$$SO_2 + H_2 = SO_2H_2.$$

Die reine wässerige Lösung der Säure erhält man durch Zersetzung ihrer Salze. Die Lösung besitzt eine orangegelbe Farbe,

wirkt stark reducirend und bleichend, und zersetzt sich bald unter Ausscheidung von Schwefel. Die bleichende Wirkung dieser niedrigsten Sauerstoffverbindung des Schwefels erinnert an das gleiche Verhalten der niedrigen Sauerstoffverbindungen des Chlors und Broms.

Beständiger als die freie Säure sind ihre Salze. Das Natriumsalz besitzt die Formel SO_2HNa; das zweite Atom Wasserstoff kann (ähnlich wie bei der unterphosphorigen Säure PO_2H_3) nicht durch Metalle ersetzt werden. Die Säure ist daher einbasisch und kann daher ihre Structur durch die Formel $H\overset{IV}{S}O.OH$ ausgedrückt werden. Die Lösungen der Salze absorbiren an der Luft Sauerstoff und gehen in schwefligsaure Salze über:

$$SO_2HNa + O = SO_3HNa.$$

Schwefeltrioxyd SO_3 oder *Schwefelsäureanhydrid* entsteht, wie oben angegeben, durch Vereinigung von SO_2 und Sauerstoff unter der Einwirkung von Platinschwamm. Man erhält es am bequemsten durch Erhitzen von rauchender (Nordhäuser) Schwefelsäure (Seite 186); die entweichenden weissen Dämpfe werden in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Das Schwefeltrioxyd existirt in zwei verschiedenen (polymeren) Modificationen. In der einen Modification, erhalten durch Abkühlen der Dämpfe, bildet es eine weisse, verfilzte, seideglänzende Masse, welche nach dem Schmelzen in langen, farblosen Prismen krystallisirt; sie schmilzt bei gegen 16^0 und siedet bei 46^0. Beim Aufbewahren unter 25^0 geht sie in die andere sogenannte *feste* Modification über, welche erst oberhalb 50^0 schmilzt.

Das Schwefeltrioxyd raucht stark an der Luft und zieht sehr energisch Wasserdämpfe an. Wirft man es in Wasser, so löst es sich mit starkem Zischen zu Schwefelsäure ($SO_3 + H_2O = SO_4H_2$). Beim Durchleiten der Dämpfe durch glühende Röhren zersetzt es sich in SO_2 und Sauerstoff.

Schwefelsäure SO_4H_2. Die Schwefelsäure ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und findet eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Technik und den Gewerben. Früher wurde sie durch Erhitzen von Eisenvitriol gewonnen, gegenwärtig aber wird sie fast ausschliesslich nach dem sogenannten englischen Bleikammerprocess in grosser Menge fabrik-

mässig dargestellt. Es beruht dies Verfahren auf der Ueberführung von SO_2 in SO_4H_2. Schwefel oder Schwefelkies (FeS_2) wird in Oefen verbrannt, und das entwickelte Schwefeldioxyd zugleich mit Luft in eine Reihe von grossen, aus Bleiplatten construirten Kammern geleitet, in welchen sie mit Salpetersäure und Wasserdämpfen in vielfache Berührung kommen. Durch die Zusammenwirkung dieser Substanzen (Schwefeldioxyd, Salpetersäure, Sauerstoff der Luft und Wasser) bildet sich nun in den Kammern Schwefelsäure, welche sich auf deren Boden ansammelt.

Der in den Bleikammern stattfindende Process ist sehr complicirt und wird durch die Mengen der einwirkenden Körper und die Temperatur beeinflusst. Am einfachsten lässt er sich folgendermassen darstellen. Die Salpetersäure oxydirt in Gegenwart von Wasser das Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure, wobei sie selbst zu Stickstoffoxyd (NO) oder auch Stickstoffdioxyd (NO_2) reducirt wird:

$$3SO_2 + 2NO_3H + 2H_2O = 3SO_4H_2 + 2NO.$$

Das gebildete Stickstoffoxyd wird durch den Sauerstoff der Luft (welche zugleich mit SO_2 in die Kammern dringt) und die Wasserdämpfe wieder in Salpetersäure verwandelt:

$$2NO + 3O + H_2O = 2NO_3H,$$

welche eine neue Menge Schwefeldioxyd in Schwefelsäure überführt. Auf diese Weise kann augenscheinlich ein und dieselbe Menge Salpetersäure, bei genügendem Zutritt von Sauerstoff und Wasser, eine unbegrenzte Menge Schwefeldioxyd in Schwefelsäure verwandeln; das Stickstoffoxyd (und andere Oxyde des Stickstoffs) wirkt dabei gleichsam als Sauerstoffüberträger. In Wirklichkeit aber bilden sich bei diesem Processe aus der Salpetersäure neben Stickstoffoxyda uch geringe Mengen von Stickstoffoxydul und freiem Stickstoff, welche durch den Sauerstoff der Luft nicht mehr oxydirt werden und mit der überschüssigen Luft aus den Kammern entweichen. Es bedarf daher zur Unterhaltung des Processes der beständigen Zuführung einer gewissen Menge Salpetersäure.

Sehr anschaulich lässt sich der Bleikammernprocess in folgendem Laboratoriumsversuche darstellen. Ein grosser Glasballon A (Fig. 58) vertriit die Stelle der Bleikammer; in seinen Hals sind vermittelst eines Korkes mehrere Glasröhren eingesetzt, welche zur Zuführung der verschiedenen Gase dienen. Im Kölbchen *a* wird durch Erwärmen von Schwefelsäure mit Quecksilber oder Kupferspähnen Schwefeldioxyd entwickelt. Das Kölbchen *b* enthält etwas verdünnte Salpetersäure und Kupferspähne, durch deren

Einwirkung Stickstoffoxydgas (NO) entwickelt wird. Im Kölbchen *c* wird Wasser gekocht zur Erzeugung von Wasserdämpfen. Die

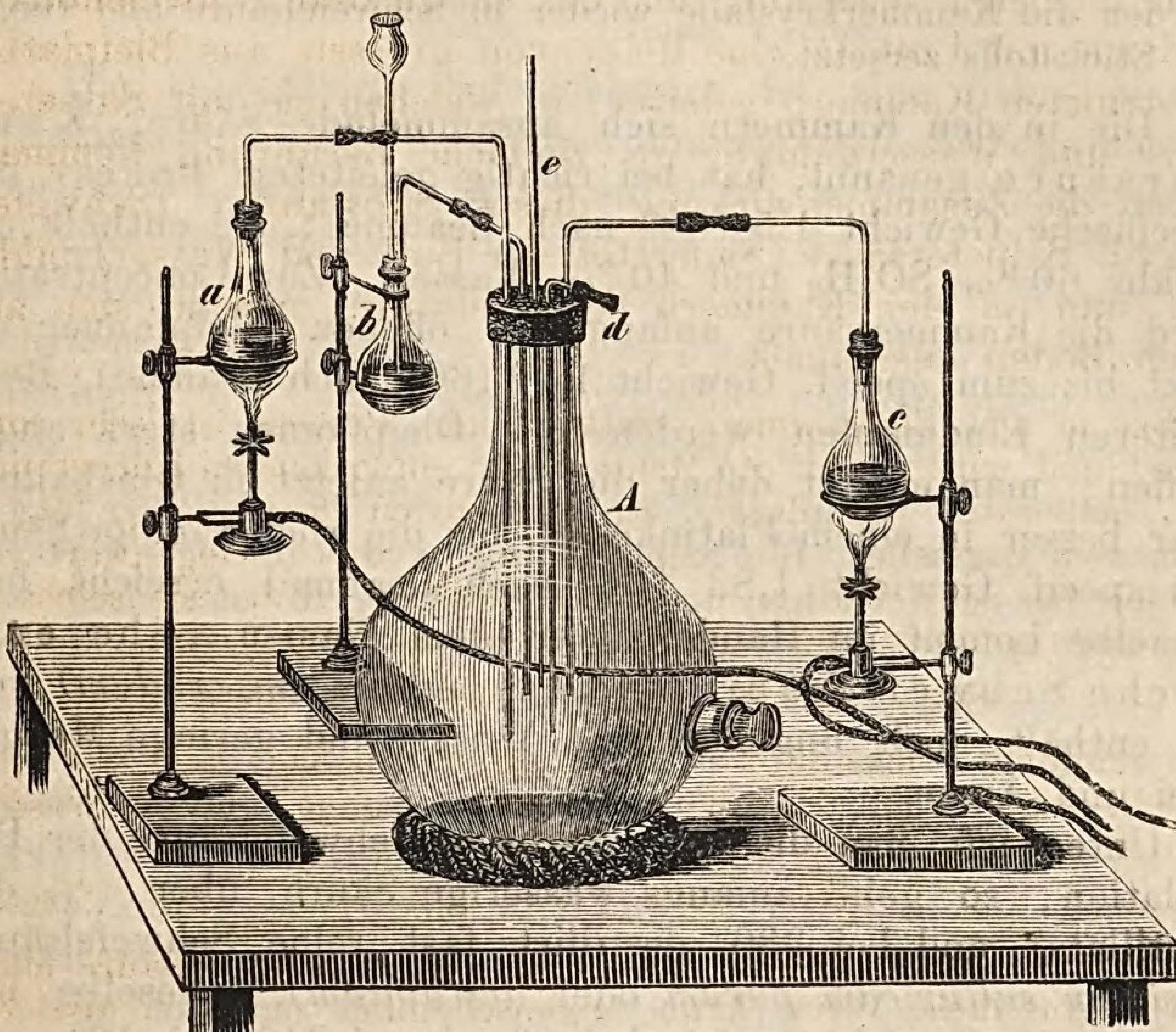


Fig. 58.

Röhre *d* dient zum Zuleiten von Luft, während aus *e* die überschüssigen Gase entweichen. Durch Zusammentreten des Stickstoffoxydes (NO) mit dem Sauerstoff der Luft bilden sich rothe Dämpfe von Stickstoffdioxyd (NO_2), welches bei Gegenwart von Wasserdämpfen das Schwefeldioxyd in Schwefelsäure überführt:

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = SO_4H_2 + NO.$$

Das regenerirte Stickstoffoxyd giebt mit dem Sauerstoff der Luft wieder NO_2, welches eine neue Menge SO_2 in Schwefelsäure überführt. Nach einiger Zeit sammelt sich am Boden des Ballons wässerige Schwefelsäure an.

Lässt man anfangs nur SO_2, NO und Luft zusammentreten, ohne Wasserdämpfe einzuleiten, so bildet sich (unter Mitwirkung der Feuchtigkeit der Luft) der Körper $SO_2\begin{cases}NO\\OH\end{cases}$, welcher die Wände des Ballons mit einem weissen krystallinischen Anfluge bedeckt (vgl. Seite 199). Die nämlichen Krystalle, welche Bleikammer-

krystalle genannt werden, bilden sich ebenfalls bei der technischen Darstellung der Schwefelsäure, falls nicht genügend Wasserdämpfe in die Kammern zugeleitet werden. Durch Wasser werden die Kammerkrystalle wieder in Schwefelsäure und Oxyde des Stickstoffs zersetzt.

Die in den Kammern sich ansammelnde Säure, Kammersäure genannt, hat bei richtig geleitetem Process das specifische Gewicht 1,5 (50^0 nach Beaumé); sie enthält ungefähr 60 $^0/_0$ SO_4H_2 und 40 $^0/_0$ Wasser. Zur Concentration wird die Kammersäure anfangs in offenen Bleipfannen erhitzt bis zum specif. Gewicht 1,72 (60^0 nach Beaumé). Beim weiteren Eindampfen werden die Bleipfannen stark angegriffen; man erhitzt daher die Säure zuletzt in Glasballons oder besser in einem Platinkessel, bis die rückständige Säure das specif. Gewicht 1,83 (66^0 nach Beaumé) erreicht hat. Dieselbe kommt im Handel unter dem Namen rohe englische Schwefelsäure (*Acidum sulfuricum crudum*) vor. Sie enthält noch ungefähr 8 $^0/_0$ Wasser und geringe Mengen Blei und Arsen.

Unterwirft man die rohe englische Schwefelsäure der Destillation, so geht anfangs wässerige Säure über ($^1/_3$ des Destillats) und bei 330^0 destillirt fast reine Schwefelsäure (*Acidum sulfuricum purum* oder *destillatum*). Dieselbe hat das specif. Gewicht 1,854 bei 0^0 oder 1,842 bei 12^0, und enthält noch ungefähr 1,5 $^0/_0$ Wasser. Kühlt man diese Säure auf — 35^0 ab, so scheiden sich weisse Krystalle aus, die nach mehrfachem Umkrystallisiren bei + 10^0,5 schmelzen; es ist das die wasserfreie Schwefelsäure SO_4H_2. Erhitzt man die wasserfreie Säure, so entweichen schon bei 40^0 weisse Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid (SO_3); die Flüssigkeit fängt bei 290^0 zu sieden an, und bei 330^0 destillirt wieder die Säure mit 1,5 $^0/_0$ Wasser über.

Aus diesen Angaben ist ersichtlich, dass die Schwefelsäure schon bei geringer Wärme eine theilweise Zersetzung (Dissociation) in SO_3 und H_2O erleidet, welche beim Abkühlen sich wieder zu Schwefelsäure vereinigen. Bei der Siedetemperatur ist die Dissociation eine vollständige, wie sich aus der Dampfdichte ergiebt, welche = 24,5 gefunden worden ist. Die der Molecularformel SO_4H_2 = 98 entsprechende Normaldampfdichte müsste = 49 ($^{98}/_2$) sein; die empirisch halb so gross gefundene erklärt

sich aus der Zersetzung der Molecüle SO_4H_2 in die Molecüle SO_3 und H_2O:

$$\underset{\text{1 Volum}}{SO_4H_2} = \underset{\text{1 Volum}}{SO_3} + \underset{\text{1 Volum.}}{H_2O}$$

Die concentrirte Schwefelsäure ist eine dicke, ölartige Flüssigkeit. Kühlt man die gewöhnliche englische Schwefelsäure (welche 8% Wasser enthält) auf 0° ab, so scheiden sich grosse farblose sechsseitige Prismen des Hydrates $SO_4H_2 + H_2O$ aus, welche bei + 8°,5 schmelzen und bei 205° Wasser ausscheiden. Das zweite Hydrat $SO_4H_2 + 2H_2O$, welches dem Maximum der Contraction entspricht, hat das specif. Gewicht 1,62 und giebt bei 195° Wasser ab. Die concentrirte Schwefelsäure besitzt eine äusserst grosse Affinität zum Wasser und absorbirt sehr energisch Wasserdämpfe, weshalb sie auch zum Trocknen von Gasen und in Exsiccatoren Anwendung findet. Sie mischt sich mit Wasser unter sehr starker Wärmeentwickelung, weshalb es praktisch geboten ist, beim Mischen die Säure in dünnem Strahle zum Wasser zu giessen — und nicht umgekehrt — da sonst explosionsartige Erscheinungen auftreten. Bei der Mischung von Schwefelsäure mit Wasser findet eine Contraction des Gemisches statt, deren Maximum dem Hydrate $SO_4H_2 + 2H_2O$ entspricht.

Die Affinität der Schwefelsäure zum Wasser ist so gross, dass dieselbe vielen Substanzen Wasserstoff und Sauerstoff unter Bildung von Wasser entzieht Viele organische Stoffe enthalten ausser Kohlenstoff noch Wasserstoff und Sauerstoff, in demselben Verhältniss, in welchem diese Elemente Wasser bilden. Entzieht man solchen Substanzen H und O, so hinterbleibt der Kohlenstoff. Es erklärt sich hieraus die verkohlende Wirkung der Schwefelsäure auf Holz, Zucker, Papier. Bei der Einwirkung auf Alkohol (C_2H_6O) erzeugt die Schwefelsäure ölbildendes Gas C_2H_4 (Seite 141).

Leitet man die Dämpfe der Schwefelsäure über rothglühende poröse Körper, (wie Ziegelstücke), so zerfällt sie in Schwefeldioxyd, Wasser und Sauerstoff:

$$SO_4H_2 = SO_2 + H_2O + O.$$

Es beruht hierauf ein in der Technik angewandtes Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff; das gebildete Schwefeldioxyd wird durch Wasser absorbirt und wieder in Schwefelsäure

*

verwandelt. Durch Erhitzen mit vielen Körpern, wie Schwefel, Phosphor, Kohle und einigen Metallen (Quecksilber, Kupfer) wird die Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd reducirt (s. oben). Sie löst fast alle Metalle unter Bildung von Salzen, nur Blei und Platin und einige andere werden fast gar nicht angegriffen. Sie ist eine sehr starke Säure und scheidet beim Erhitzen die meisten andern Säuren aus ihren Salzen aus; es beruht hierauf ihre Anwendung zur Darstellung von Salzsäure und Salpetersäure. Unter den Salzen der Schwefelsäure charakterisirt sich das Baryumsalz (SO_4Ba) durch seine Unlöslichkeit in Wasser und Säuren; es erzeugt daher Schwefelsäure in den Lösungen der Baryumsalze einen weissen pulverförmigen Niederschlag, welcher zur Entdeckung kleiner Mengen Schwefelsäure dienen kann.

Pyroschwefelsäure oder Dischwefelsäure $S_2O_7H_2$. Entzieht man zwei Molecülen Schwefelsäure ein Molecül Wasser, so resultirt der Körper $S_2O_7H_2$, dessen Bildungsweise und Structur durch folgende Formeln zur Anschauung gebracht werden:

$$\begin{matrix} SO_2 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \\ SO_2 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} SO_2 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown \end{matrix} \\ \quad\quad > O \\ SO_2 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown OH \end{matrix} \end{matrix}$$

Da dieser Körper 2 Hydroxylgruppen enthält, so ist er eine zweibasische Säure; ausserdem aber stellt er seiner Entstehung nach ein Anhydrid vor. Wir werden in der Folge sehen, dass fast alle mehrbasischen Säuren (wie die Phosphorsäure $PO(OH)_3$, die Kieselsäure $SiO(OH)_2$, die Chromsäure $CrO_2(OH)_2$ durch Condensation mehrerer Molecüle unter Austritt von Wasser ähnliche Derivate zu bilden befähigt sind, welche Poly- oder Pyro-Säuren genannt werden.

Die Dischwefelsäure ist in der sogenannten rauchenden oder Nordhäuser Schwefelsäure *(Acidum sulfuricum fumans)* enthalten, welche durch Erhitzen von entwässertem Eisenvitriol ($FeSO_4$) erhalten wird. Letztere bildet eine dicke, ölartige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 1,9. Kühlt man dieselbe ab, so scheidet sich die Dischwefelsäure $S_2O_7H_2$ in grossen farblosen Krystallen ab, welche bei 35^0 schmelzen. Beim Erwärmen zerfällt

sie in Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd, welches sich verflüchtigt:

$$S_2O_7H_2 = SO_4H_2 + SO_3.$$

Umgekehrt kann die Dischwefelsäure durch Auflösen von SO_3 in Schwefelsäure erhalten werden. Es beruht hierauf auch die Darstellung der rauchenden Schwefelsäure, welche als eine Lösung von SO_3 (oder $S_2O_7H_2$) in überschüssiger Schwefelsäure betrachtet werden kann. Beim Erhitzen von entwässertem Eisenvitriol bilden sich Eisenoxyd, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd ($2SO_4Fe = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$), welches letztere beim Auflösen in wenig Wasser die rauchende Schwefelsäure bildet.

In Wasser löst sich Dischwefelsäure zu Schwefelsäure, Ihre Salze können durch Erhitzen der primären Salze der Schwefelsäure erhalten werden:

$$\underset{\text{Primäres Kaliumsulfat}}{2SO_4HK} = H_2O + \underset{\text{Kaliumdisulfat.}}{S_2O_7K_2}$$

Bei weiterem Erhitzen zerfallen ihre Salze in SO_3 und schwefelsaure Salze; es können daher diese Reactionen zur Darstellung von SO_3 dienen.

Chloranhydride der Schwefelsäure. Unter Halogenanhydriden versteht man die Derivate, welche aus den Hydroxyden durch Ersetzung der Hydroxylreste (OH) durch Halogene entstehen. Umgekehrt gehen die Halogenanhydride durch Einwirkung von Wasser in die entsprechenden Säuren über:

$$SO_2\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} + 2H_2O = SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2HCl.$$

Die allgemeine Methode zur Darstellung der Chloranhydride besteht in der Einwirkung von Phosphorchlorid auf die Säuren: die Schwefelsäure enthält zwei Hydroxylgruppen; sie kann daher zwei Chloranhydride geben. Das erste Chloranhydrid der Schwefelsäure $SO_2\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$ bildet sich bei der Einwirkung von 1 Molecül PCl_5 auf 1 Molecül SO_4H_2:

$$SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + PCl_5 = SO_2\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + POCl_3 + HCl.$$

Es entsteht ebenfalls durch directe Vereinigung von SO_3 mit HCl. Es bildet eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit, welche bei

158° siedet. Das Salz $SO_2\left\{\begin{matrix}Cl\\OK\end{matrix}\right.$ entsteht durch Vereinigung von SO_3 mit KCl.

Das zweite Chloranhydrid SO_2Cl_2 oder Sulfurylchlorid*) entsteht durch Einwirkung zweier Molecüle PCl_5 auf 1 Molecül SO_4H_2, wie auch durch directe Vereinigung von SO_2 mit Cl_2 im Sonnenlicht. Es bildet eine farblose, erstickend riechende, stark rauchende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,66, welche bei 77° siedet. Durch Wasser werden beide Chloranhydride in Schwefelsäure und Chlorwasserstoff zersetzt.

Das Chlorthionyl $SOCl_2$ (Seite 180) kann als Chloranhydrid der schwefligen Säure betrachtet werden. Auch das Chloranhydrid der Dischwefelsäure $S_2O_5Cl_2$ ist bekannt; es siedet bei 146°.

Polythionsäuren.

Unter Polythionsäuren (von ϑεῖον, Schwefel) versteht man die complicirteren Säuren des Schwefels, welche 2 oder mehrere Atome Schwefel enthalten. Es sind folgende bekannt:

$S_2O_3H_2$ Thioschwefelsäure,
$S_2O_6H_2$ Dithionsäure,
$S_3O_6H_2$ Trithionsäure,
$S_4O_6H_2$ Tetrathionsäure,
$S_5O_6H_2$ Pentathionsäure.

Der allgemeine chemische Charakter dieser Säuren stellt sich am einfachsten und deutlichsten in folgenden Structurformeln dar. Man nimmt an, dass in denselben eine oder zwei einwerthige Gruppen SO_3H oder $-\overset{VI}{S}O_2-OH$ enthalten sind, in welcher eine Affinität des Schwefels nicht gesättigt ist. Man nennt diese Gruppe Sulfogruppe; dieselbe ist auch in den organischen Sulfosäuren enthalten und entspricht der säurebildenden Kohlenstoffgruppe CO_2H, welche Carboxyl genannt wird. Von dieser Gruppe deriviren (in anderer Form geschrieben) ebenfalls die oben betrachteten Säuren:

$H.SO_2.OH$	$HO.SO_2.OH$	$O\left\langle\begin{matrix}SO_2.OH\\SO_2.OH\end{matrix}\right.$
Schweflige Säure	Schwefelsäure	Dischwefelsäure.

Die Polythionsäuren werden nun durch folgende Structurformeln ausgedrückt:

$HS.SO_3H$	$\left\langle\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix}\right.$	$S\left\langle\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix}\right.$
Thioschwefelsäure	Dithionsäure	Trithionsäure

*) Die Gruppe SO_2, welche in der Schwefelsäure mit 2 OH verbunden ist, wird Sulfuryl genannt.

$$S_2 \begin{smallmatrix} \diagup SO_3H \\ \diagdown SO_3H \end{smallmatrix} \qquad S_3 \begin{smallmatrix} \diagup SO_3H \\ \diagdown SO_3H \end{smallmatrix}$$

Tetrathionsäure Pentathionsäure.

Die letzten drei Säuren kann man als Derivate der Schwefelwasserstoffe SH_2, S_2H_2 und S_3H_2 betrachten, in welchen beide Wasserstoffatome durch zwei einwerthige Sulfogruppen ersetzt sind. In der Thioschwefelsäure ist nur 1 H-Atom durch Sulfo ersetzt; die Dithionsäure dagegen entsteht durch directe Vereinigung zweier Sulfogruppen mit ihren freien Affinitäten.

Die **Thioschwefelsäure** $S_2O_3H_2 = SO_2 \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown SH \end{smallmatrix}$ gewöhnlich unterschweflige Säure genannt, muss als Schwefelsäure betrachtet werden, in welcher der Sauerstoff einer Hydroxylgruppe durch Schwefel ersetzt ist. Sie ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen durch stärkere Säuren ausgeschieden, sofort in Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser zerfällt:

$$S_2O_3Na_2 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S + H_2O.$$

Ihre Salze, Hyposulfite genannt, welche für die Technik wichtig sind (vgl. Natriumhyposulfit), entstehen durch directe Addition von Schwefel an die Salze der schwefligen Säure:

$$SO_3Na_2 + S = S_2O_3Na_2;$$

ähnlich wie durch Addition von Sauerstoff aus den schwefligsauren Salzen schwefelsaure Salze entstehen.

Dithionsäure $S_2O_6H_2$ ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Bei der Concentration im Vacuum und beim Erhitzen zerfällt sie in Schwefelsäure und Schwefeldioxyd. Ihr Mangansalz entsteht bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf in Wasser vertheiltes Manganhyperoxyd (MnO_2):

$$MnO_2 + 2SO_2 = S_2O_6Mn.$$

Das Mangansalz wird durch Baryumhydratlösung in das Baryumsalz übergeführt und aus letzterem durch Sehwefelsäure die freie Dithionsäure in wässeriger Lösung abgeschieden.

Trithionsäure $S_3O_6H_2$ ist ebenfalls nicht in freiem Zustande bekannt. Ihre Salze entstehen beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von primärem Kaliumsulfit mit Schwefelblumen:

$$6SO_3HK + 2S = 2S_3O_6K_2 + S_2O_3K_2 + 3H_2O.$$

Aus ihren Salzen durch andere Säuren ausgeschieden, zerfällt die Trithionsäure sogleich in SO_4H_2, SO_2 und S.

Tetrathionsäure $S_4O_6H_2$. Ihre Salze entstehen bei der Einwirkung von Jod auf die Lösungen der unterschwefligsauren Salze:

$$2KS.SO_3K + J_2 = 2KJ + S_2\begin{cases}SO_3K\\SO_3K\end{cases}$$

Tetrathionsaures Kalium.

Die aus den Salzen ausgeschiedene Tetrathionsäure zersetzt sich beim Concentriren der Lösung in SO_4H_2, SO_2 und 2S.

Pentathionsäure $S_5O_6H_2$ entsteht beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine wässrige Lösung von Schwefeldioxyd

$$5SO_2 + 5H_2S = S_5O_6H_2 + 4H_2O + 5S.$$

Wie die vorigen Säuren ist sie leicht zersetzlich.

Die Polythionsäuren unterscheiden sich von der Schwefelsäure durch die Leichtlöslichkeit ihrer Baryumsalze.

2. Sauerstoffverbindungen des Selens und Tellurs.

SeO_2 Selendioxyd	SeO_3H_2 Selenige Säure
(SeO_3) Selentrioxyd	SeO_4H_2 Selensäure.

Selendioxyd SeO_2 oder Selenigsäureanhydrid entsteht beim Verbrennen von Selen an der Luft oder in Sauerstoff, und bildet lange weisse Nadeln, welche ohne zu schmelzen bei ungefähr 320° sublimiren. In Wasser löst es sich leicht zu seleniger Säure SeO_3H_2. Letztere bildet sich ebenfalls beim Auflösen von Selen in concentrirter Salpetersäure. Sie krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in grossen farblosen Prismen, welche beim Erhitzen in das Anhydrid und Wasser zerfallen. Durch Schwefeldioxyd wird die selenige Säure unter Ausscheidung von freiem Selen reducirt:

$$SeO_3H_2 + 2SO_2 + H_2O = 2SO_4H_2 + Se.$$

Selensäure SeO_4H_2 wird durch Einleiten von Chlorgas in eine wässrige Lösung von seleniger Säure erhalten:

$$SeO_3H_2 + H_2O + Cl_2 = SeO_4H_2 + 2HCl.$$

Die Lösung kann bis zum specif. Gewicht 2,6 concentrirt werden und bildet dann eine ölartige, der Schwefelsäure ähnliche Flüssigkeit, welche 95% SeO_4H_2 enthält. Erhitzt man die Lösung über 280°, so zersetzt sich die Selensäure in SeO_2, O und H_2O. Das Anhydrid der Selensäure ist nicht bekannt.

Die Salze der Selensäure heissen Selenate, die der selenigen Säure Selenite.

Die Tellurverbindungen sind den Selenverbindungen sehr ähnlich. Tellurdioxyd TeO_2 entsteht beim Verbrennen von Tellur und bildet eine weisse krystallinische Masse, welche in der Rothglühhitze schmilzt und sublimirt. In Wasser ist es fast unlöslich. Die tellurige Säure TeO_3H_2 entsteht durch Auflösen von Tellur in concentrirter Salpetersäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser, in welchem sie schwer löslich ist, als weisse amorphe Masse ausgeschieden. Beim Erwärmen spaltet sie sich leicht in TeO_2 und Wasser.

Tellursäure TeO_4H_2. Durch Schmelzen von Tellur oder Tellurdioxyd mit Salpeter erhält man das Kaliumtellurat TeO_4K_2, aus welchem durch Schwefelsäure die freie Tellursäure ausgeschieden werden kann. Dieselbe krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit 2 Mol. H_2O ($TeO_4H_2 + 2H_2O$) in grossen farblosen Prismen, welche bei 100° alles Wasser verlieren, und zu einem weissen Pulver von Tellursäure TeO_4H_2 zerfallen. Letztere löst sich nur schwierig in Wasser und zeigt nur eine schwachsaure Reaction. Beim vorsichtigen Erhitzen zerfällt die Tellursäure in Wasser und das Anhydrid TeO_3, welches eine gelbe in Wasser unlösliche Masse bildet, die bei weiterem Erhitzen sich in TeO_2 und Sauerstoff zerlegt.

Wie aus Vorhergehendem ersichtlich, ist die Affinität des Sauerstoffs zum Schwefel am grössten und vermindert sich für das Selen und Tellur; die höheren Sauerstoffverbindungen des Selens und Tellurs geben leicht Sauerstoff ab und werden durch Schwefeldioxyd reducirt. Zugleich vermindert sich mit Erhöhung des Atomgewichtes die saure Natur: die Tellursäure ist bedeutend schwächer als die Schwefelsäure. Wir sehen daher, dass die Elemente der Schwefelgruppe das umgekehrte Verhalten zeigen wie die Elemente der Chlorgruppe, bei welchen mit steigendem Atomgewicht die Affinität zum Sauerstoff zunimmt.

3. Sauerstoffverbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe.

Die Halogene verbinden sich mit einem Atom Wasserstoff und bilden Sauerstoffsäuren, welche ein Atom H enthalten. Die Elemente der Schwefelgruppe enthalten in ihren Wasserstoffverbindungen und Sauerstoffsäuren 2 Atome Wasserstoff. Dem entsprechend bilden die sich mit 3 Atomen H

vereinigenden Elemente der Stickstoffgruppe Säuren, welche ebenfalls 3 Atome H enthalten:

HCl	SH_2	PH_3
ClO_4H Ueberchlorsäure	SO_4H_2 Schwefelsäure	PO_4H_3 Phosphorsäure
ClO_3H Chlorsäure	SO_3H_2 Schweflige Säure	PO_3H_3 Phosphorige Säure.

Die 3 Atome Wasserstoff enthaltenden Säuren, welche normale oder Ortho-Säuren genannt werden (wie PO_4H_3, AsO_4H_3, AsO_3H_3) können durch Ausscheidung eines Molecüles Wasser einbasische Säuren bilden, welche 1 Atom Wasserstoff enthalten und Metasäuren genannt werden:

PO_4H_3 Orthophosphorsäure	PO_3H Metaphosphorsäure
AsO_3H_3 Orthoarsenige Säure	AsO_2H Metaarsenige Säure.

Von diesen Metasäuren sind die des Phosphors und Arsens weniger beständig, als die normalen Orthosäuren, in welche sie durch Wasseraufnahme leicht übergehen. Für den Stickstoff dagegen sind die Orthosäuren weniger beständig, und existiren nur in einigen Salzen. Die gewöhnlichen Säuren und Salze des Stickstoffs gehören der Metareihe an und enthalten nur 1 Atom H (resp. Metall):

(NO_4H_3) Orthosalpetersäure	NO_3H Gew. Salpetersäure
(NO_3H_3) Orthosalpetrige Säure	NO_2H Gew. salpetrige Säure.

1. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

N_2O_3 Stickstofftrioxyd	NO_2H Salpetrige Säure
N_2O_5 Stickstoffpentoxyd	NO_3H Salpetersäure.

Ausser diesen Verbindungen existiren noch: Stickstofftetroxyd N_2O_4 — das gemischte Anhydrid der salpetrigen Säure und Salpetersäure —, und zwei Oxyde, das Stickstoffoxyd NO und das Stickstoffoxydul N_2O, welche keine Säuren bilden.

Die Structur dieser Verbindungen wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

$N \equiv N$	$\overset{III}{N} = \overset{III}{N}$ (beide an O gebunden)	$\overset{III}{ON} - O - \overset{III}{NO}$	$\overset{V}{O_2N} - O - \overset{V}{NO_2}$
Stickstoff	Stickstoffoxydul	Salpetrigsäure-Anhydrid	Salpetersäure-Anhydrid
$\overset{III}{ON} - O - \overset{V}{NO_2}$	$\overset{III}{ON} - OH$	$\overset{V}{O_2N} - OH$	
Salpetrig-Salpetersäure-Anhydrid	Salpetrige Säure	Salpetersäure.	

Salpetersäure NO_3H. Die Salpetersäure findet sich in der Natur nur in Form von Salzen, als Kali-, Natron- und Kalksalpeter (verg. diese), welche durch Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen bei Gegenwart starker Basen (der Alkalien) entstehen. Als Ammoniumsalz ist sie zuweilen in der Luft enthalten. Die freie Säure entsteht in geringer Menge bei anhaltendem Durchleiten electrischer Funken durch feuchte Luft.

Zur Darstellung der Salpetersäure erhitzt man Kalium- oder Natriumnitrat mit Schwefelsäure, wobei Salpetersäure überdestillirt und Natriumsulfat hinterbleibt:

$$2NO_3Na + SO_4H_2 = SO_4Na_2 + 2NO_3H \text{ und}$$
$$NO_3Na + SO_4H_2 = SO_4HNa + NO_3H.$$

Die Operation kann in dem Fig. 13 (Seite 28) abgebildeten Destillirapparate ausgeführt werden. Man muss hierbei die der zweiten Gleichung entsprechenden Gewichtsmengen von Natriumnitrat und Schwefelsäure anwenden, da bei weniger Schwefelsäure zur Vollendung der Reaction eine höhere Temperatur nöthig ist, bei welcher die gebildete Salpetersäure theilweise zersetzt wird.

Die reine wasserfreie Salpetersäure ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,54 bei 0°; bei — 40° erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse. Die wasserfreie Salpetersäure erleidet schon bei mittlerer Temperatur eine theilweise Zersetzung (ähnlich wie die Schwefelsäure) in Wasser, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd NO_2, welches sich in der Säure mit gelbbrauner Farbe löst; die

farblose Säure färbt sich daher beim Stehen, namentlich im Sonnenlicht bald gelb. Bei 86° fängt die Säure zu sieden an, unter theilweiser Zersetzung; die ersten Portionen sind durch gelöstes Stickstoffdioxyd gelblich gefärbt, während später etwas wasserhaltige Säure überdestillirt. Vollständig wird die Salpetersäure in Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser zersetzt, wenn man ihre Dämpfe durch rothglühende Röhren leitet:

$$2NO_3H = 2NO_2 + H_2O + O.$$

Mit Wasser mischt sich die Salpetersäure in jedem Verhältniss. Destillirt man die verdünnte wässerige Lösung derselben, so geht anfangs fast reines Wasser über; die Siedetemperatur steigt allmählig, und bei 121° destillirt eine Lösung, welche 68 % NO_3H enthält und das specif. Gewicht 1,414 bei 15° zeigt. Es ist dies die gewöhnliche concentrirte Salpetersäure des Handels. Durch Destillation derselben mit 5 Theilen Schwefelsäure lässt sich leicht fast wasserfreie Salpetersäure erhalten, welche durch Durchleiten eines Luftstromes von gelöstem NO_2 zu befreien ist.

Gewöhnlich sieden die Anhydride der Säuren bei niedrigerer Temperatur als die Säuren selbst (SO_3 ist flüchtiger als SO_4H_2). Der höhere Siedepunkt der wässerigen Salpetersäure, im Verhältniss zu der wasserfreien, erklärt sich daher wahrscheinlich daraus, dass in der Lösung das Hydrat $NO_3H + H_2O$, d. h. die normale Salpetersäure NO_4H_3, enthalten ist. Die bei 121° siedende Lösung enthält indessen etwas mehr Wasser als diesem Hydrate entspricht.

Die Salpetersäure ist eine starke Säure, welche fast alle Metalle (mit Ausnahme von Gold und Platin) löst oder oxydirt. Auch fast alle Metalloide, wie Schwefel, Phosphor, Kohle, werden durch dieselbe in die entsprechenden Säuren übergeführt. Ueberhaupt wirkt die Salpetersäure als starkes Oxydationsmittel, zerstört die organischen Farbstoffe und entfärbt leicht Indigolösung. Hierbei wird die Salpetersäure selbst zu niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs (NO und NO_2) desoxydirt. Durch einige Körper wird die Salpetersäure sogar zu Ammoniak reducirt. Bringt man z. B. Zink in Salpetersäure, so wird dasselbe aufgelöst, ohne dass sich aber Wasserstoff ausscheidet. Der freiwerdende Wasserstoff wirkt sogleich *in statu nascendi* auf die überschüssige Salpetersäure

und reducirt sie zu Ammoniak, welches mit Salpetersäure ein Ammoniaksalz bildet; es ist daher in der Lösung ausser Zinknitrat noch Ammoniumnitrat enthalten:

$$2NO_3H + Zn = (NO_3)_2Zn + H_2 \quad \text{und}$$
$$2NO_3H + 4H_2 = NO_3.NH_4 + 3H_2O.$$

Noch leichter findet die Reduction der Salpetersäure in Ammoniak durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Lösung statt. Behandelt man eine alkalische Lösung von salpetersauren Salzen mit Zink- oder Aluminiumfeile, so wird aller Stickstoff der Salpetersäure in Ammoniak übergeführt ($NO_3H + 4H_2 = NH_3 + 3H_2O$). Bei der Einwirkung von Zinn auf Salpetersäure entsteht neben Ammoniak auch Hydroxylamin (Seite 116).

Die Salze der Salpetersäure, Nitrate genannt, sind alle in Wasser leicht löslich.

Rothe rauchende Salpetersäure *(Acidum nitricum fumans)* nennt man eine Salpetersäure, welche viel Stickstoffdioxyd aufgelöst enthält. Man erhält sie durch Destillation von 2 Molecülen Salpeter mit 1 Molecül Schwefelsäure (siehe oben), oder einfacher durch Destillation der käuflichen Salpetersäure mit viel Schwefelsäure. Sie hat gewöhnlich das specifische Gewicht 1,5—1,52 und erstarrt bei —40 zu einer krystallinischen Masse. Sie wirkt noch stärker oxydirend als die farblose Salpetersäure.

Ein Gemenge von 1 Volum Salpetersäure und 3 Volumen concentrirter Salzsäure wird Königswasser genannt, weil es Gold und Platin, welche von diesen beiden Säuren einzeln nicht angegriffen werden, aufzulösen vermag. Die stark oxydirende Wirkung der Mischung beruht auf der Anwesenheit von freiem Chlor und der beiden Chlorverbindungen NO_2Cl und NOCl, welche als die Chloranhydride der Salpetersäure und salpetrigen Säure betrachtet werden können.

Nitrylchlorür NO_2Cl entsteht durch Vereinigung von NO_2 mit Chlor, wie auch, nach der allgemeinen Bildungsweise der Chloranhydride (S. 187), durch Einwirkung von PCl_5 oder $POCl_3$ auf Salpetersäure oder besser deren Silbersalz:

$$\underset{\text{Silbernitrat}}{3NO_2.OAg} + POCl_3 = \underset{\text{Silberphosphat.}}{PO(OAg)_3} + 3NO_2Cl$$

Es bildet eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei + 5° siedet. Mit Wasser zerfällt es in Salpetersäure und Chlorwasserstoff.

Nitrosylchlorür NOCl bildet sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Salpetersäure und durch Vereinigung von NO (2 Volume) mit Chlor (1 Volum). Es ist ein rothgelbes Gas, welches sich unter 0° zu einer Flüssigkeit verdichtet. Mit Wasser bildet es salpetrige Säure und HCl:

$$NOCl + H_2O = NO_2H + HCl.$$

Salpetersäureanhydrid N_2O_5, Stickstoffpentoxyd, entsteht durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Salpetersäure:

$$2NO_3H + P_2O_5 = N_2O_5 + 2PO_3H;$$

ferner durch Ueberleiten von Nitrylchlorür über salpetersaures Silber:

$$NO_2.OAg + NO_2Cl = \left.\begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}\right\} O + AgCl.$$

Das Anhydrid bildet farblose, rhombische Prismen, welche bei 30° schmelzen und bei 47° unter theilweiser Zersetzung sieden. Es ist sehr unbeständig, zersetzt sich leicht in N_2O_4 und O und explodirt zuweilen von selbst. Mit Wasser bildet es unter starker Wärmeentwickelung Salpetersäure:

$$\left.\begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}\right\} O + OH_2 = 2NO_2.OH.$$

Salpetrigsäure-Anhydrid N_2O_3, Stickstofftrioxyd, bildet sich durch directe Vereinigung von Stickstoffoxyd (4 Volume) mit Sauerstoff (1 Volum):

$$\underset{4\ \text{Vol.}}{4NO} + \underset{1\ \text{Vol.}}{O_2} = 2N_2O_3$$

und beim Vermischen von flüssigem Stickstofftetroxyd N_2O_4 mit wenig kaltem Wasser:

$$2\left.\begin{matrix} NO_2 \\ NO \end{matrix}\right\} O + H_2O = \left.\begin{matrix} NO \\ NO \end{matrix}\right\} O + 2NO_2.OH.$$

Es ist eine dunkelblaue Flüssigkeit, welche bei 0° siedet, unter theilweiser Zersetzung in NO und NO_2; beide gasförmigen Körper vereinigen sich beim Abkühlen wieder zu N_2O_3. Mit wenig kaltem Wasser mischt sich das Salpetrigsäure-Anhydrid, indem es wahrscheinlich salpetrige Säure (NO_2H)

bildet; durch mehr Wasser, und in der Wärme, wird es zu Salpetersäure und Stickoxydgas zersetzt:

$$3NO_2H = NO_3H + 2NO + H_2O.$$

Salpetrige Säure NO_2H ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihre Salze werden durch Glühen der salpetersauren Salze gewonnen:

$$NO_3K = NO_2K + O.$$

Die Sauerstoffentziehung wird erleichtert, wenn man der Schmelze oxydirbare Metalle, wie z. B. Blei hinzufügt.

Fügt man zu den salpetrigsauren Salzen Schwefelsäure, so entwickeln sich braune Dämpfe, welche aus Salpetrigsäure-Anhydrid, NO_2 und Stickstoffoxyd NO bestehen. Man kann annehmen, dass hierbei die zuerst freigemachte salpetrige Säure in Wasser und das Anhydrid zerlegt wird, welches letztere, wie wir oben gesehen haben, leicht in NO_2 und NO zerfällt. Aehnliche rothbraune Dämpfe werden erhalten, wenn man Salpetersäure auf Stärkemehl oder Arsenigsäure-Anhydrid (As_2O_3) einwirken lässt. Beim Abkühlen verdichten sich diese Dämpfe zu einer Flüssigkeit, welche bei mittlerer Temperatur grün ist und wahrscheinlich aus N_2O_4 und N_2O_3 besteht. Erwärmt man die grüne Flüssigkeit, so entweichen Dämpfe, die sich beim Abkühlen zu einer blauen Flüssigkeit verdichten, die hauptsächlich aus N_2O_3 besteht.

Die in Lösung ausgeschiedene salpetrige Säure und ihre Zersetzungsproducte NO_2 und NO wirken stark oxydirend und scheiden aus den löslichen Jodmetallen freies Jod aus. In einigen anderen Fällen dagegen wirken sie reducirend; so wird z. B. die angesäuerte rothe Lösung von Kaliumhypermanganat durch Hinzufügung salpetrigsaurer Salze entfärbt.

Stickstofftetroxyd N_2O_4 oder **Stickstoffdioxyd** NO_2 (früher Untersalpetersäure genannt) bilden eigentlich zwei Körper. Der Körper N_2O_4 existirt nur bei niedrigen Temperaturen und erleidet beim Erwärmen eine allmählige Zersetzung in die einfacheren Molecüle NO_2, welche beim Abkühlen wieder N_2O_4 bilden. Wir begegnen hier dem interessanten Falle einer schon bei mittlerer Temperatur stattfindenden

Dissociation. Der Körper N_2O_4 ist farblos, während der Körper NO_2 rothbraun gefärbt ist; es erscheint daher mit zunehmender Temperatur, entsprechend der steigenden Dissociation der complicirten Molecüle N_2O_4, eine allmählig dunkler werdende Färbung.

Das Stickstofftetroxyd N_2O_4 stellt bei mittlerer Temperatur eine gelbe Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,45 dar. Auf -20^0 abgekühlt, erstarrt sie zu einer farblosen krystallinischen Masse, die bei -12^0 schmilzt. Bei 0^0 wird in Folge der beginnenden Dissociation die anfangs farblose Füssigkeit gelb gefärbt und nimmt die Färbung mit steigender Temperatur an Intensität zu. Bei gegen 26^0 fängt die Flüssigkeit zu sieden an und verwandelt sich in einen gelbbraunen Dampf, der mit steigender Temperatnr beständig dunkler wird.

Die theoretische Dampfdichte des Körpers N_2O_4 (mit dem Moleculargewicht $= 92$) beträgt 46, während diejenige des Körpers NO_2 (46) $= 23$ ist. Bei der Siedetemperatur des flüssigen Körpers, bei 26^0, ist nun die Dampfdichte experimentell $= 38$ gefunden worden; es berechnet sich daraus, dass bei dieser Temperatur $20\,^0/_0$ der Molecüle N_2O_4 in die Molecüle NO_2 zerfallen sind. Wir müssen daraus schliessen, dass die Dissociation des Körpers N_2O_4 schon im flüssigen Zustande beginnt, was durch die schon bei 0^0 auftretende gelbe Färbung bestätigt wird. Eine ähnliche Dissociation im flüssigen Zustande zeigt, wie wir gesehen haben (S. 184), auch die Schwefelsäure. Mit steigender Temperatur nimmt die Dichte des Dampfes beständig ab, wird endlich bei 150^0 constant und beträgt dann 23. Alsdann sind alle Molecüle N_2O_4 in die einfacheren Molecüle NO_2 zersetzt; zugleich erreicht bei dieser Temperatur die Dunkelheit der Färbung der Dämpfe ihr Maximum.

Das Stickstofftetroxyd bildet sich durch Vereinigung zweier Volume Stickstoffoxyd mit einem Volum Sauerstoff:

$$\underset{2\ \text{Vol.}}{2NO_2} + \underset{1\ \text{Vol.}}{O_2} = N_2O_4.$$

Bequemer erhält man es durch Erhitzen von trockenem salpetersaurem Blei, das hierbei nach folgender Gleichung zerfällt:

$$(NO_3)_2Pb = PbO + O + 2NO_2.$$

Die entweichenden Dämpfe condensiren sich in der gekühlten Vorlage zu flüssigem N_2O_4.

Die verschiedene moleculare Zusammensetzung des Stickstofftetroxydes bei niedriger und hoher Temperatur äussert sich auch in seinen chemischen Reactionen. Wir sahen, dass bei der Einwirkung von wenig kaltem Wasser das Tetroxyd in Salpetrigsäure-Anhydrid und Salpetersäure zerlegt wird (S. 196). Mit überschüssigem kaltem Wasser, wie auch mit einer wässerigen Lösung der Alkalien bildet es Salpetersäure und salpetrige Säure, resp. deren Salze:

$$\left.\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}\right\} O + H_2O = NO_2.OH + NO.OH.$$

Beide Reactionen zeigen deutlich, dass das flüssige Tetroxyd N_2O_4 das gemischte Anhydrid der Salpetersäure und salpetrigen Säure darstellt; ähnlich wie der Körper Cl_2O_4 das gemischte Anhydrid der Chlorsäure und der chlorigen Säure bildet (Seite 172)*). Durch warmes Wasser dagegen wird das Tetroxyd zuerst in das Dioxyd NO_2 gespaltet, welches dann Salpetersäure und Stickstoffoxyd bildet:

$$3NO_2 + H_2O = 2NO_3H + NO.$$

Das Tetroxyd und das Dioxyd besitzen stark oxydirende Eigenschaften: viele Körper verbrennen in ihren Dämpfen; aus den löslichen Jodmetallen scheiden sie freies Jod aus.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Dioxyd und bildet eine krystallinische Verbindung $SO_3.NO_2H$, dessen Structur durch die Formel $SO_2\left\langle\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix}\right.$ ausgedrückt werden kann. Dieselben Krystalle bilden sich, wie wir gesehen (S. 183), zuweilen bei der Schwefelsäurefabrikation in den Bleikammern und werden Bleikammerkrystalle genannt. Mit Schwefelsäureanhydrid bildet das Stickstoffdioxyd krystallinische Verbindungen $SO_3.NO_2$ und $2SO_3.N_2O_3$.

*) Wegen seiner Fähigkeit, mit Wasser eine saure Flüssigkeit zu geben, ist das Stickstofftetroxyd Untersalpetersäure oder Untersalpetersäure-Anhydrid genannt worden, da man annahm, dass es hierbei eine Säure bilde, die ihrem Sauerstoffgehalte nach zwischen der Salpetersäure und salpetrigen Säure stehe. Nachdem das irrthümliche dieser Ansicht bewiesen ist, muss auch der falsche Name beseitigt werden.

Stickstoffoxyd NO bildet sich beim Auflösen verschiedener Metalle in etwas verdünnter Salpetersäure, indem der anfangs freigewordene Wasserstoff *in statu nascendi* einen andern Theil der Säure reducirt. Am bequemsten erhält man es durch Uebergiessen von Kupferfeile mit verdünnter Salpetersäure:

$$3Cu + 8NO_3H = 3(NO_3)_2Cu + 4H_2O + 2NO.$$

Die Reaction geht schon in der Kälte vor sich. Es entweicht ein farbloses Gas, welches indessen an der Luft sogleich braune Dämpfe bildet, da es sich mit dem Sauerstoff derselben zu Stickstoffdioxyd NO_2 verbindet. Man muss daher erst alle Luft aus dem Entwickelungsapparate durch NO verdrängen lassen, und das Gas erst dann über Wasser auffangen, wenn es im Apparate farblos geworden ist.

Das Stickstoffoxyd bildet ein farbloses Gas, vom specif. Gewicht 15 (H = 1) oder 1,039 (Luft = 1), welches bis jetzt noch nicht verdichtet werden konnte. In Wasser ist es wenig löslich, löst sich aber leicht in einer wässerigen Lösung der Eisenoxydulsalze, wobei dieselbe rothbraun gefärbt wird; durch Erwärmen wird es aus dieser Lösung wieder ausgeschieden. Da das Stickstoffdioxyd 57 % Sauerstoff enthält, so vermag es die Verbrennung einiger Körper zu unterhalten; es bedarf jedoch zur vorhergehenden Trennung des Sauerstoffs vom Stickstoff energischer Reaction. Daher fährt Phosphor im Stickstoffoxydgas zu brennen fort, während eine Schwefelflamme, die nur wenig Wärme entwickelt, verlischt; glimmende Kohle verlischt ebenfalls in dem Gase, während ein lebhaft brennender Holzspan in ihm zu brennen fortfährt. Schwenkt man einen mit Stickstoffoxydgas gefüllten Cylinder mit einigen Tropfen von leichtflüchtigem Schwefelkohlenstoff (CS_2) aus, und nähert man dann der Mündung eine Flamme, so verbrennen die Schwefelkohlenstoffdämpfe im Stickstoffoxydgas mit ruhiger, hell leuchtender Flamme, welche stark chemisch wirkende Strahlen aussendet; der Kohlenstoff und Schwefel des CS_2 verbinden sich hierbei mit dem Sauerstoff des Stickstoffoxydes.

Bestimmt man die Wärmemenge, welche beim Verbrennen von Phosphor oder Kohle in Stickstoffoxydgas entwickelt wird, so findet man, dass dieselbe grösser ist als diejenige, welche sich

beim Verbrennen dieser Körper in Sauerstoff ausscheidet. Es kann dies nur daraus erklärt werden, dass es zur Trennung von NO in N und O weniger Wärme bedarf, als zur Trennung der zu Molecülen vereinigten Sauerstoffatome — ein fernerer Beweis, dass die Molecüle des freien Sauerstoffs (wie der anderen Elemente) aus Atomen bestehen.

Mit Sauerstoff bildet das Stickstoffoxyd sogleich braune Dämpfe von Stickstoffdioxyd:

$$\underset{2\text{ Vol.}}{2NO} + \underset{1\text{ Vol.}}{O_2} = \underset{2\text{ Vol.}}{2NO_2}$$

Mit weniger Sauerstoff bildet sich Salpetrigsäure-Anhydrid (Seite 196). Aehnlich wie mit Sauerstoff verbindet sich NO direct mit Chlor zu Nitrosylchlorür NOCl (Seite 196) und dem Körper $NOCl_2$, der noch wenig untersucht ist. Bei der Rothglühhitze setzt sich NO in NO_2 und Stickstoff um. Mit Wasserstoff bildet es bei mässigem Erhitzen Wasser und Stickstoff: $NO + H_2 = N + H_2O$; ein Gemenge beider Gase verbrennt mit weisser Flamme. Leitet man ein Gemenge von NO und Wasserstoff über Platinschwamm, so bilden sich Wasser und Ammoniak:

$$NO + 5H = NH_3 + H_2O.$$

Die volumetrische Analyse des Stickstoffoxydes kann leicht auf folgende Weise ausgeführt werden. Man füllt eine gebogene Glasröhre (Fig. 59) über Quecksilber mit NO-Gas, führt in dieselbe ein Stück Natrium ein und erhitzt letzteres mit einer Lampe. Das Natrium verbindet sich hierbei mit dem Sauerstoff und scheidet den Stickstoff im freien Zustande aus; das Volum des letzteren beträgt genau die Hälfte des Volumens des angewandten Stickstoffoxydgases, wie es aus der Formel NO folgt:



Fig. 59.

$$\underset{2\text{ Vol.}}{2NO} = \underset{1\text{ Vol.}}{N_2} + \underset{1\text{ Vol.}}{O_2}$$

Die Molecularformel des Stickstoffoxydes ist $NO = 30$, da seine Gasdichte 15 ($H = 1$) beträgt. Das Stickstoffoxyd NO, das Stickstoffdioxyd NO_2 und das Chlordioxyd ClO_2 (Seite 172) bilden eine augenscheinliche Anomalie hinsichtlich der allgemeinen Regeln die Valenz der Elemente betreffend. Gewöhnlich wechselt die Quantivalenz aus einer unpaaren Zahl in eine unpaare, und aus einer paaren Zahl in eine paare (Seite 165). Der Stickstoff ist gewöhnlich 5- und 3-werthig; in den angeführten Verbindungen scheint er aber 2- und auch 4-werthig zu sein. Dieses anormale Verhalten des Stickstoffs findet eine theilweise Erklärung in der Stellung, welche derselbe im periodischen System der Elemente einnimmt.

Stickstoffoxydul N_2O bildet sich bei der Einwirkung von Zinn auf verdünnte Salpetersäure. Am geeignetsten erhält man es aber durch Erhitzen von salpetersaurem Ammonium, welches direct in Wasser und N_2O zerfällt:

$$NO_3.NH_4 = N_2O + 2H_2O.$$

Das Stickstoffoxydul ist ein farbloses Gas von süsslichem Geschmack und schwachem Geruch. Seine Dichte beträgt 22 ($H = 1$) oder 1,52 ($Luft = 1$), entsprechend der Molecularformel $N_2O = 44$. In kaltem Wasser ist es ziemlich löslich (1 Volum H_2O löst bei 0^0 1,305 Vol. N_2O), und muss daher über warmem Wasser oder über Quecksilber aufgefangen werden. Auf -88^0 abgekühlt, oder unter dem Drucke von 30 Atmosphären bei 0^0, verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,937. Beim Verdampfen der Flüssigkeit an der Luft kühlt sie sich bis auf -100^0 ab, und erstarrt zu einer krystallinischen schneeigen Masse. Verdunstet man das flüssige Stickstoffoxydul unter der Luftpumpe, so erniedrigt sich seine Temperatur bis auf -140^0; es ist das die niedrigste Temperatur, welche erreicht worden ist.

Obgleich das Stickstoffoxydul weniger Sauerstoff enthält als das Stickstoffoxyd, so unterhält es doch leichter die Verbrennung vieler Körper, als letzteres, da es sich leichter in Sauerstoff und Stickstoff spaltet. Ein glimmender Span entzündet sich in ihm wie in Sauerstoff; Phosphor verbrennt mit hell leuchtender Flamme; eine Schwefelflamme indessen, welche wenig Wärme entwickelt, verlischt in ihm. Aehnlich wie das gasförmige Stickstoffoxydul wirkt auch das flüssige; wirft man auf dessen Oberfläche eine glühende Kohle, so verbrennt letztere mit hellem Lichte. Ein Gemenge gleicher

Volume von Stickstoffoxydul und Wasserstoff explodirt ähnlich wie Knallgas, nur etwas schwächer:

$$\underset{1\ \text{Vol.}}{N_2O} + \underset{1\ \text{Vol.}}{H_2} = \underset{1\ \text{Vol.}}{N_2} + H_2O$$

Vom Sauerstoff, mit welchem es mithin sehr ähnlich ist, unterscheidet sich das Stickstoffoxydul leicht dadurch, dass es mit Stickstoffoxyd gemengt keine braunen Dämpfe bildet, wie das der Sauerstoff thut. Mit Sauerstoff vermag es sich nicht zu vereinigen. Leitet man Stickstoffoxydul durch eine glühende Röhre, so zerfällt es in Stickstoff und Sauerstoff. In geringer Menge eingeathmet, erzeugt es einen rauschartigen Zustand und ist daher auch Lustgas benannt worden.

Die Volum-Zusammensetzung des Stickstoffoxyduls lässt sich auf die nämliche Weise erschliessen, wie diejenige des Stickstoffoxyds, indem man in einem bestimmten Volume des Gases Kalium erhitzt. Man findet hierbei, dass aus einem Volum N_2O das gleiche Volum Stickstoff ausgeschieden wird — wie das der Molecularformel entspricht:

$$\underset{1\ \text{Vol.}}{N_2O} + K_2 = \underset{1\ \text{Vol.}}{N_2} + K_2O$$

2. Sauerstoffverbindungen des Phosphors.

—	PO_2H_3 Unterphosphorige Säure
P_2O_3 Phosphortrioxyd	PO_3H_3 Phosphorige Säure
P_2O_5 Phosphorpentoxyd	PO_4H_3 Orthophosphorsäure.

Von der Orthophosphorsäure leiten sich folgende zwei Anhydridsäuren ab (vgl. Seite 186):

PO_3H Metaphosphorsäure
$P_2O_7H_4$ Pyrophosphorsäure.

Die Structur dieser Verbindungen wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$\overset{\text{V}}{H_2PO}-OH \qquad \overset{\text{V}}{HPO}\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \qquad \overset{\text{V}}{PO}\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Unterphosphorige Säure — Phosphorige Säure — Phosphorsäure.

In der unterphosphorigen Säure sind zwei Atome Wasserstoff direkt mit dem 5-werthigen Phosphor verbunden, während das dritte Atom mit Sauerstoff eine Hydroxylgruppe bildet. Letzteres wird bei der Einwirkung von Basen leicht durch Metalle ersetzt, und ist daher die unterphosphorige Säure eine einbasische Säure. Die phosphorige Säure enthält ein Atom Wasserstoff an Phosphor gebunden und zwei Hydroxylgruppen; sie ist daher zweibasisch. Die Phosphorsäure endlich enthält 3 Hydroxyle und bildet daher 3 Reihen Salze. Durch Ausscheidung eines Molecüls Wasser aus der Phosphorsäure bildet sich die Metaphosphorsäure — ein Anhydrid, welches zugleich als einbasische Säure fungirt, da es noch eine Hydroxylgruppe enthält:

$$\overset{\text{V}}{PO_2}-OH \text{ Metaphosphorsäure.}$$

Entzieht man zweien Molecülen Phosphorsäure ein Molecül Wasser, so resultirt die Pyro- oder Diphosphorsäure (vgl. S. 186):

$$\begin{matrix}\overset{\text{V}}{PO}\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix}\\ \overset{\text{V}}{PO}\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix}\end{matrix} - H_2O \text{ giebt } \begin{matrix}PO\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown \end{matrix}\\ \quad\rangle O\\ PO\begin{matrix}\diagup\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix}\end{matrix}$$

1 Mol. Phosphorsäure — 1 Mol. Diphosphorsäure.

Die Pyrophosphorsäure enthält 4 Hydroxylgruppen und ist daher vierbasisch.

Werden endlich aus zweien Molecülen der phosphorigen Säure oder der Phosphorsäure alle Wasserstoffatome in Form von Wasser ausgeschieden, so resultiren die vollen Anhydride:

$$\overset{\text{III}}{OP}-O-\overset{\text{III}}{PO} \quad \text{und} \quad \overset{\text{V}}{O_2P}-O-\overset{\text{V}}{PO_2}$$

Phosphorigsäure-Anhydrid — Phosphorsäure-Anhydrid.

Die Salze der Phosphorsäure werden **Phosphate**, die der phosphorigen Säure — **Phosphite**, die der unterphosphorigen Säuren — **Hypophosphite** genannt.

Unterphosphorige Säure PO_2H_3. Erwärmt man eine concentrirte Lösung von Aetznatron oder Aetzbaryt mit gelbem Phosphor, so entweicht Phosphorwasserstoff (Seite 121) und in der Lösung hinterbleibt ein Salz der metaphosphorigen Säure. Die freie Säure lässt sich aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure abscheiden; man filtrirt das unlösliche Baryumsulfat von der wässerigen Lösung der Säure ab und concentrirt letztere unter der Luftpumpe. Die unterphosphorige Säure stellt eine farblose, dicke Flüssigkeit dar, welche stark sauer reagirt. Beim Erwärmen zersetzt sie sich unter Aufschäumen in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure:

$$2PO_2H_3 = PH_3 + PO_4H_3.$$

Die Säure vermag leicht Sauerstoff aufzunehmen, indem sie in Phosphorsäure übergeht, und wirkt daher als starkes Reductionsmittel. Sie reducirt Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd und selbst zu Schwefel. Aus den Lösungen der Salze vieler Metalle scheidet sie die Metalle aus; aus Kupfersulfatlösung fällt sie Kupferwasserstoff Cu_2H_2.

Die unterphosphorige Säure ist einbasisch. Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich und absorbiren Sauerstoff aus der Luft, indem sie in phosphorsaure Salze übergehen. In trockenem Zustande erhitzt, scheiden die Salze PH_3 aus und verwandeln sich in Salze der Pyrophosphorsäure; einige hinterlassen auch Phosphormetalle.

Phosphorige Säure PO_3H_3 bildet sich, zugleich mit Phosphorsäure, bei der langsamen Oxydation von Phosphor an feuchter Luft. Bequemer wird sie durch Zersetzen von Phosphortrichlorid mit Wasser erhalten:

$$PCl_3 + 3H_2O = PO_3H_3 + 3HCl.$$

Durch Verdunsten der so erhaltenen Lösung unter der Luftpumpe erhält man die phosphorige Säure als eine farblose Krystallmasse, welche in Wasser leicht löslich ist und an der Luft zerfliesst. Bei gelindem Erwärmen schmilzt die Säure und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen in PH_3 und Phosporsäure:

$$4PO_3H_3 = PH_3 + 3PO_4H_3.$$

An der Luft absorbirt die Säure Sauerstoff und oxydirt sich zu Phosphorsäure. Sie wirkt daher stark reducirend und

fällt aus manchen Metallsalzen die freien Metalle. Auch durch die Halogene wird sie bei Gegenwart von Wasser zu Phosphorsäure oxydirt. Die phosphorige Säure ist zweibasisch und bildet zwei Reihen Salze, in welchen 1 und 2 Atome H durch Metalle ersetzt sind*). Die Phosphite oxydiren sich nicht an der Luft, wohl aber durch Oxydationsmittel. Beim Erhitzen zersetzen sie sich meistens in Wasserstoff und pyrophosphorsaure Salze.

Phosphorigsäure-Anhydrid P_2O_3, Phosphortrioxyd, entsteht, wenn man über schwach erhitzten Phosphor einen langsamen, trockenen Luftstrom leitet; ferner bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf phosphorige Säure:

$$PO_3H_3 + PCl_3 = P_2O_3 + 3HCl.$$

Es bildet weisse voluminöse Flocken, welche leicht sublimiren und einen knoblauchartigen Geruch besitzen. In Wasser löst sich das Anhydrid zu phosphoriger Säure. An der Luft absorbirt es sehr energisch Sauerstoff und Feuchtigkeit und bildet Phosphorsäure.

Phosphorsäure PO_4H_3, oder **Orthophosphorsäure**, bildet sich beim Auflösen von Phosphorpentoxyd in heissem Wasser und beim Zersetzen von Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) mit Wasser (vgl. Seite 126). Man gewinnt sie durch Zersetzen von Knochenasche $(PO_4)_2Ca_3$ mit Schwefelsäure, oder geeigneter indem man gelben Phosphor mit Salpetersäure oxydirt. Die wässrige Lösung wird in einer Platinschale zur Trockniss verdampft. Die wasserfreie Phosphorsäure bildet farblose, harte, prismatische Krystalle, welche an der Luft leicht zu einer dicken, stark sauren Flüssigkeit zerfliessen.

Die Phosphorsäure ist dreibasisch und bildet drei Reihen Salze, welche man s a u r e (PO_4H_2K), n e u t r a l e (PO_4HK_2) und b a s i s c h e (PO_4K_3) genannt hat. Da aber diese Benennungen nicht ganz dem Verhalten der Salze zu Lackmus ent-

*) Man giebt daher der phosphorigen Säure die Structurformel $HPO(OH)_2$. Es scheint aber noch eine andere phosphorige Säure zu existiren, welcher die Formel $P(OH)_3$ zukommt.

sprechen, so ist es rationeller, dieselben als primäre, secundäre und tertiäre zu bezeichnen; oder man benennt sie auch nach der Zahl der durch Metalle ersetzten Wasserstoffatome, z. B. Monokaliumphosphat PO_4H_2K, Dikaliumphosphat PO_4HK_2, Trikaliumphosphat PO_4K_3.

Die tertiären Phosphate sind, mit Ausnahme der Salze der Alkalien, in Wasser unlöslich. Die löslichen Phosphate geben in einer Lösung von Silbernitrat (NO_3Ag) einen gelben Niederschlag von Trisilberphosphat PO_4Ag_3.

Pyrophosphorsäure $P_2O_7H_4$ (Structur Seite 204) bildet sich bei andauerndem Erhitzen der Orthophosphorsäure auf 200—300°, bis in einer mit Ammoniak gesättigten Probe durch Silbernitrat keine gelbe, sondern eine rein weisse Fällung erhalten wird. Ihr Natriumsalz erhält man sehr leicht durch Glühen von Dinatriumphosphat:

$$2PO_4HNa_2 = P_2O_7Na_4 + H_2O.$$

Die Pyrophosphorsäure bildet eine weisse krystallinische Masse, welche leicht in Wasser löslich ist. In Lösung nimmt sie bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen aber sehr schnell Wasser auf und geht, wie alle Anhydride, in die entsprechende Säure — in Orthophosphorsäure über.

Die Pyrophosphorsäure ist vierbasisch. Ihre Salze sind sehr beständig und verändern sich nicht beim Kochen mit Wasser; mit verdünnten Säuren erwärmt, gehen sie in die Salze der Orthophosphorsäure über. Die löslichen Salze geben mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von $P_2O_7Ag_4$.

Metaphosphorsäure PO_3H oder $PO_2.OH$ bildet sich beim Erhitzen der Ortho- oder Pyrophosphorsäure auf 400°. Geeigneter erhält man sie durch Auflösen von Phosphorpentoxyd in kaltem Wasser:

$$P_2O_5 + H_2O = 2PO_3H.$$

Sie bildet eine glasartige, durchsichtige Masse *(Acidum phosphoricum glaciale)*, welche beim Erhitzen schmilzt und in höherer Temperatur sich unverändert verflüchtigt. Sie zerfliesst an der Luft und löst sich leicht in Wasser. (Die käufliche glasartige Phosphorsäure enthält Natrium- und

Magnesiumphosphat und löst sich nur schwierig in Wasser.) Die Lösung coagulirt Eiweisslösung; es ist dies ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der Metaphosphorsäure von der Ortho- und Pyrophosphorsäure. In wässeriger Lösung geht die Metaphosphorsäure allmählig, bei Sieden aber rasch, in Orthophosphorsäure über: $PO_3H + H_2O = PO_4H_3$.

Die Metaphosphorsäure ist einbasisch. Ihre Salze, Metaphosphate genannt, werden leicht durch Glühen der primären Salze der Orthophosphorsäure erhalten:

$$PO_4H_2Na = PO_3Na + H_2O.$$

Beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen gehen diese Salze in primäre Salze der Orthophosphorsäure über. Mit Silbernitrat geben die löslichen Salze einen weissen Niederschlag von PO_3Ag.

Ausser den gewöhnlichen Salzen der Metaphosphorsäure existiren noch verschiedene Modificationen derselben, die sich von den polymeren Metaphosphorsäuren $P_2O_6H_2$, $P_3O_9H_3$, $P_4O_{12}H_4$ etc. ableiten. Diese Säuren deriviren von den entsprechenden Polyphosphorsäuren, welche durch Vereinigung von n Molecülen Orthophosphorsäure unter Austritt vou n-1 Molecülen Wasser entstehen (vgl. Seite 204), — ähnlich wie die Metaphosphorsäure sich von der Orthophosphorsäure ableitet. Beim Kochen ihrer Lösungen gehen alle diese Salze in primäre Orthophosphate über.

Phosphorsäureanhydrid P_2O_5, oder **Phosphorpentoxyd**, bildet sich beim Verbrennen von Phosphor in einem Strom Sauerstoff oder trockener Luft.

Zur Darstellung des Phosphorpentoxydes dient folgendes Verfahren (Fig. 60). In dem gläsernen Ballon A wird in einem an der Glasröhre *ab* befestigten eisernen Schälchen Phosphor verbrannt. Die zur Verbrennung nöthige Luftmenge wird vermittelst eines Aspirators durch den Ballon gesaugt; um sie vollständig zu trocknen lässt man sie zuerst durch die gebogene Röhre streichen, welche mit Schwefelsäure befeuchtete Bimsteinstücke enthält. Nachdem der Phosphor verbrannt ist, wirft man durch die Röhre *ab* neue Stückchen Phosphor auf das Schälchen, und verschliesst sogleich die obere Oeffnung der Röhre mit einem Kork. Das gebildete Phosphorpentoxyd sammelt sich theils im Ballon A, theils in der Vorlage an.

Das Phosphorsäureanhydrid bildet eine weisse, voluminöse, flockige Masse, welche feuerbeständig ist. Es zieht sehr energisch Feuchtigkeit an und zerfliesst an der Luft. In kaltem

Wasser löst es sich unter Zischen zu Metaphosphorsäure.

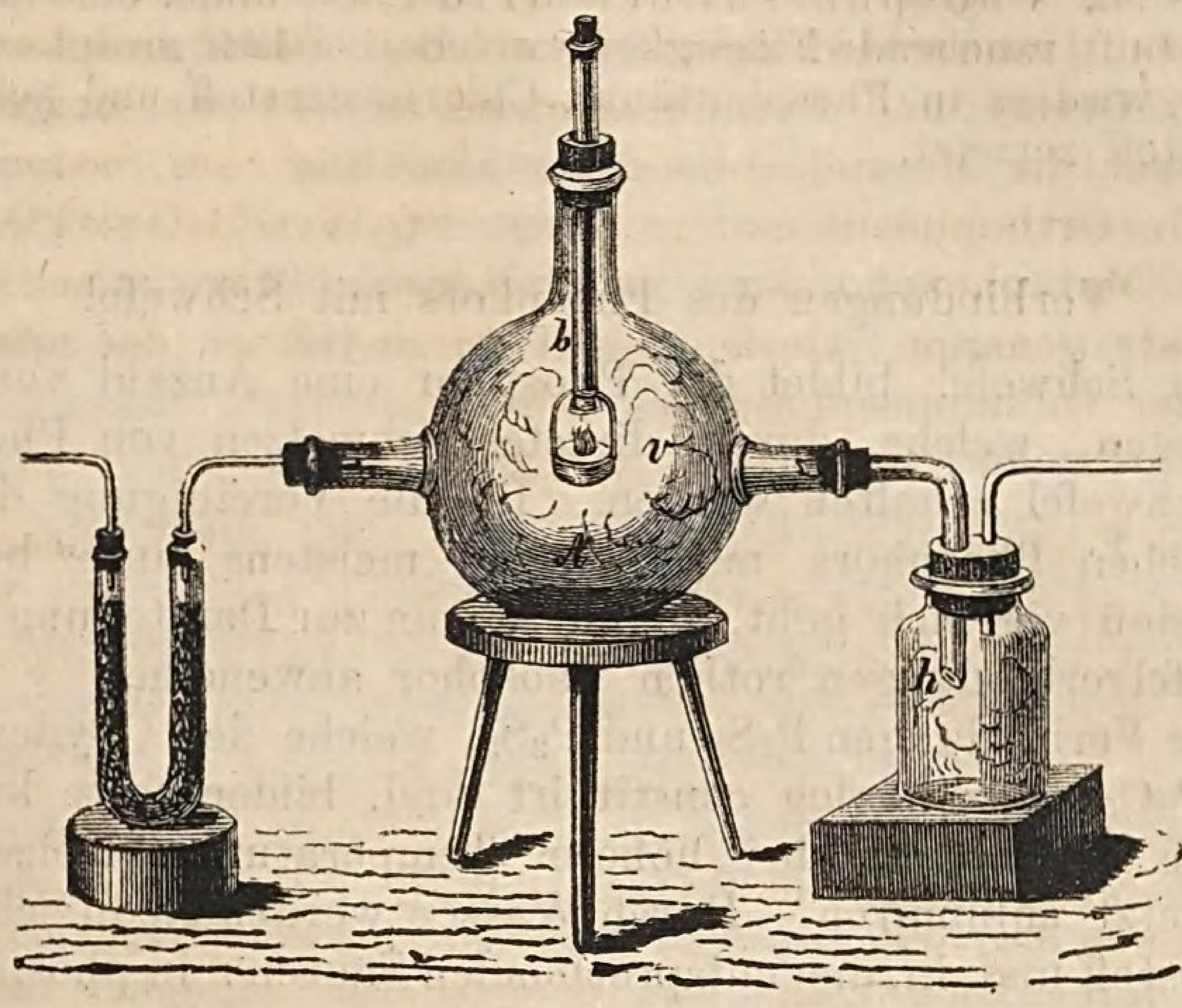


Fig. 60.

Wegen seiner grossen Affinität zu Wasser dient es als das energischste Mittel zum Trocknen der Gase, wie auch um vielen Substanzen Wasser zu entziehen.

Chloranhydride der Säuren des Phosphors. Die Seite 124—127 betrachteten Halogenverbindungen des Phosphors können als die Halogen-Anhydride der phosphorigen und der Phosphorsäure betrachtet werden (vgl. Seite 187). Die Verbindungen PCl_3, PBr_3 und PJ_3 deriviren von der phosphorigen Säure, da sie mit Wasser letztere Säure bilden:

$$PCl_3 + 3H_2O = PO_3H_3 + 3HCl.$$

Die Körper $POCl_3$, $POBr_3$ sind die Halogenanhydride der Phosphorsäure:

$$POCl_3 + 3H_2O = PO(OH)_3 + 3HCl;$$

während PCl_5 und PBr_5 dem normalen Hydroxyde $P(OH)_5$ entsprechen, welches nicht in freiem Zustande erhalten worden ist.

Dem Phosphoroxychlorid $POCl_3$ entspricht die Verbindung $PSCl_3$. Sie bildet sich bei der Einwirkung von PCl_5 auf Schwefelwasserstoff und auf einige Schwefelmetalle:

$$PCl_5 + H_2S = PSCl_3 + 2HCl,$$

eine Reaction, welche ganz analog der Bildung des Phosphoroxychlorids ist. Phosphorsulfochlorid $PSCl_3$ bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 124° siedet. Durch Wasser wird es in Phosphorsäure, Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Verbindungen des Phosphors mit Schwefel.

Mit Schwefel bildet der Phosphor eine Anzahl von Verbindungen, welche durch directes Schmelzen von Phosphor mit Schwefel erhalten werden. Da die Vereinigung des gewöhnlichen Phosphors mit Schwefel meistens unter heftiger Explosion vor sich geht, so muss man zur Darstellung dieser Schwefelverbindungen rothen Phosphor anwenden.

Die Verbindungen P_2S_3 und P_2S_5, welche den Oxyden P_2O_3 und P_2O_5 ganz analog constituirt sind, bilden feste krystallinische Körper, die bei höherer Temperatur schmelzen und unzersetzt sublimiren. Durch Wasser werden sie in Schwefelwasserstoff und in die entsprechenden Säuren: in phosphorige und Phosphorsäure zersetzt. Mit Schwefelmetallen vereinigen sie sich zu Verbindungen (z. B. PS_4K_3), welche den Salzen der Phosphorsäure ganz analog zusammengesetzt sind (vgl. Sulfosalze des Arsens).

Die Verbindungen P_2S und P_4S bilden bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten, welche sich an der Luft leicht entzünden.

Ausser den beschriebenen Verbindungen des Phosphors existiren noch verschiedene andere, namentlich stickstoffhaltige, welche indessen weniger untersucht sind und vorläufig geringeres Interesse bieten. Solche Verbindungen sind PN_2H (Phospham), PNO, $PNCl_2$. Lässt man Ammoniak auf Phosphoroxychlorid $POCl_3$ einwirken, so entstehen durch Ersetzung von Chlor durch die Gruppe Amido (NH_2) sogenannte Amidverbindungen: $POCl_2.NH_2$, $POCl(NH_2)_2$ und $PO(NH_2)_3$.

3. Sauerstoffverbindungen des Arsens.

As_2O_3 Arsentrioxyd	AsO_3H_3 Arsenige Säure
As_2O_5 Arsenpentoxyd	AsO_4H_3 Arsensäure.

Arsenigsäure-Anhydrid As_2O_3, oder Arsentrioxyd, kommt in der Natur als Arsenikblüthe vor. Es entsteht beim Verbrennen von Arsen in Sauerstoff oder an der Luft, und durch Oxydation von Arsen mit verdünnter Salpetersäure. Im Grossen wird es hüttenmännisch als Nebenproduct beim Rösten arsenhaltiger Erze gewonnen. Das sich hierbei bildende Arsentrioxyd verflüchtigt sich und wird in gemauerten Kammern aufgefangen, in denen es sich in Gestalt eines weissen Pulvers *(weisser Arsenik* oder *Giftmehl)* condensirt. Um es zu reinigen wird es nochmals in eisernen Cylindern sublimirt, und in Gestalt einer durchsichtigen, amorphen, glasartigen Masse erhalten (Arsenikglas), deren specif. Gewicht = 3,69. Beim Aufbewahren wird die glasartige Masse allmählig undurchsichtig, porzellanartig, nimmt eine krystallinische Structur an und erhöht ihr specif. Gewicht auf 3,74. Löst man Arsenik in heisser Salzsäure, so krystallisirt er beim Erkalten in glänzenden regulären Octaëdern. Hierbei bemerkt man die interessante Erscheinung, dass die Lösung des glasartigen Arseniks beim Krystallisiren im Dunkeln stark leuchtet, während die porcellanartige Modification nicht dies Verhalten zeigt. In ähnlichen Formen des regulären Systems krystallisirt das Arsentrioxyd beim raschen Abkühlen seiner Dämpfe, während beim langsamen Abkühlen sich rhombische Prismen bilden; das Arsentrioxyd ist daher dimorph. An der Luft erhitzt sublimirt es ohne zu schmelzen; bei höherm Druck aber (in zugeschmolzenen Röhren) schmilzt es zu einer Flüssigkeit, die glasartig erstarrt.

Die Dämpfe des Arsentrioxyds haben die Dampfdichte 198 ($H = 1$). Entsprechend der Formel As_2O_3 ($= 198$) müsste die Dampfdichte $\frac{198}{2} = 99$ sein. Aus der experimentell gefundenen doppelt so grossen Dampfdichte folgt, dass die Gasmolecüle des Arsentrioxyd die verdoppelte Formel As_4O_6 besitzen. Wir sahen früher, dass das Molecül des freien Arsens ebenfalls aus 4 Atomen (As_4) besteht; im Arsentrioxyd erhält sich mithin diese complicirte Arsengruppe, während im Arsenwasserstoff (AsH_3) und im Arsenchlorür ($AsCl_3$) die Molecüle nur 1 Atom Arsen enthalten.

In Wasser löst sich das Arsentrioxyd nur schwierig; die Lösung besitzt einen süsslichen, unangenehm metallischen Geschmack, zeigt nur schwach saure Reaction und wirkt äusserst giftig. In Säuren löst es sich sehr leicht und bildet mit

denselben wahrscheinlich Salze; wenigstens verflüchtigt sich beim Kochen einer Lösung von As_2O_3 in starker Salzsäure Arsenchlorür $AsCl_3$. Wir sehen hierin, wie auch in seiner schwach sauren Natur, eine Aeusserung des basischen Charakters des Arsentrioxyds, entsprechend der schon theilweise metallischen Natur des Arsens (vgl. Seite 135).

Durch nascirenden Wasserstoff wird das As_2O_3 in Arsenwasserstoff übergeführt; durch Erhitzen mit Kohle wird es zu Arsen reducirt. Erhitzt man As_2O_3 in einer engen Glasröhre mit Kohle, so setzt sich das reducirte Arsen an den Wänden als Metallspiegel ab. Durch Oxydationsmittel wird das Arsentrioxyd zu Arsensäure oxydirt.

Die dem Anhydride entsprechende **arsenige Säure** AsO_3H_3 ist im freien Zustande nicht bekannt. Sie existirt wahrscheinlich in der wässerigen Lösung, scheidet sich aber beim Verdunsten letzterer als Anhydrid aus. In ihren Salzen (Arsenite genannt) ist sie dreibasisch und giebt meistens tertiäre Salze: AsO_3Ag_3, $(AsO_3)_2Mg_3$. Die in Wasser löslichen Salze der Alkalien absorbiren an der Luft Sauerstoff und dienen als starke Reductionsmittel, wobei sie in arsensaure Salze übergehen.

Ausser den normalen Salzen existiren noch andere, welche von der Metaarsenigen Säure AsO_2H deriviren.

Arsensäure AsO_4H_3 bildet sich durch Oxydation von Arsen oder Arsentrioxyd mit concentrirter Salpetersäure oder mittelst Chlor. Beim Verdunsten der Lösung scheiden sich rhombische Krystalle aus, von der Zusammensetzung $AsO_4H_3 + {}^1/_2H_2O$, welche an der Luft zerfliessen. Die Krystalle schmelzen bei 100^0, verlieren ihr Krystallwasser, und geben Orthoarsensäure AsO_4H_3, welche auf $140-180^0$ erhitzt sich in *Pyroarsensäure* $As_2O_7H_4$ verwandelt:

$$2AsO_4H_3 = As_2O_7H_4 + H_2O.$$

Letztere verliert bei 200^0 abermals Wasser und wird zu *Metaarsensäure* AsO_3H. Beim Lösen in Wasser gehen beide letztere Säuren wieder in Orthoarsensäure über; sie verhält sich daher ganz analog der Phosphorsäure.

Bei der Rothglühhitze verliert die Metaarsensäure alles Wasser und geht in **Arsensäure-Anhydrid** As_2O_5 über, welches eine weisse glasartige Masse bildet. Bei sehr starkem

Glühen zerfällt das Anhydrid in As_2O_3 und O_2; in Wasser löst es sich allmählig zu Arsensäure.

Die Orthoarsensäure ist leicht in Wasser löslich und bildet eine starke dreibasische Säure. Ihre Salze, Arseniate genannt, sind den Phosphaten sehr ähnlich und isomorph. Silbernitrat giebt mit den löslichen Salzen einen rothbraunen Niederschlag von Trisilberarseniat AsO_4Ag_3.

Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

Aehnlich wie der Phosphor bildet das Arsen beim Zusammenschmelzen mit Schwefel mehrere Verbindungen. In diesen Verbindungen äussert sich schon deutlich der metallische Charakter des Arsen, da dieselben ebenfalls, nach der allgemeinen Bildungsweise der Schwefelmetalle, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Sauerstoffverbindungen des Arsens erhalten werden können:

$$As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O.$$

Arsentrisulfid As_2S_3 wird aus den Lösungen der arsenigen Säure oder derer Salze durch Schwefelwasserstoff als citronengelbes amorphes Pulver gefällt. Auch aus den Lösungen der Arsensäure erhält man Arsentrisulfid (zugleich mit Schwefel gemengt), da dieselbe durch H_2S zuerst zu arseniger Säure reducirt wird ($As_2O_5 + 2H_2S = As_2O_3 + 2H_2O + 2S$). Am leichtesten lässt sich As_2S_3 durch Schmelzen von As_2O_3 mit Schwefel darstellen. In der Natur kommt As_2S_3 als Auripigment vor, in Gestalt einer glänzenden, blätterig krystallinischen Masse von goldgelber Farbe, vom specif. Gewicht 3,4. Schmilzt man künstlich dargestelltes Arsentrisulfid, so erstarrt es zu einer ähnlichen gelben Masse, deren specif. Gewicht indessen nur 2,7 beträgt. In Wasser und Säuren ist das Arsentrisulfid unlöslich, löst sich aber leicht in Ammoniak und den Alkalien.

Arsenpentasulfid As_2S_5 scheidet sich aus der Lösung von Natriumsulfarseniat (AsS_4Na_3 — siehe unten) durch Zusatz von Säuren als hellgelbes Pulver aus.

Ausser diesen beiden Schwefelverbindungen, welche den Oxyden As_2O_3 und As_2O_5 ganz analog sind, existirt noch das

Arsendisulfid oder As_2S_2. Es kommt in der Natur als *Realgar* vor, in schönen, rubinrothen Krystallen, vom specif. Gewicht 3,5, welche gestossen als Malerfarbe benutzt werden. Künstlich erhält man das Realgar durch Zusammenschmelzen von Arsen mit Schwefel.

Sulfosalze des Arsens. Wegen der Aehnlichkeit des Schwefels mit dem Sauerstoff lässt sich für das Arsen (wie auch für andere Elemente) die Existenz von den Sauerstoffsäuren entsprechenden Schwefelsäuren voraussehen, wie z. B. schwefelarsenige Säure AsS_3H_3 und Schwefelarsensäure AsS_4H_3. Diese Säuren sind indessen im freien Zustande nicht bekannt, wohl aber ihre Salze, welche Schwefel- oder Sulfosalze genannt werden und ganz den Sauerstoffsalzen entsprechen. Wie die Sauerstoffsalze durch Vereinigung von Metalloxyden mit Säureanhydriden erhalten werden können. so bilden sich die Sulfosalze durch Vereinigung von Schwefelalkalien mit den Anhydriden entsprechenden Schwefelverbindungen:

$$As_2S_3 + 3K_2S = \underset{\text{Trikalium-sulfarsenit}}{2AsS_3K_3}$$

$$As_2S_5 + 3K_2S = \underset{\text{Trikalium-sulfarseniat.}}{2AsS_4K_3}$$

Zur Darstellung dieser Sulfosalze löst man Schwefelarsen in der wässerigen Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium, oder aber man leitet Schwefelwasserstoff durch die alkalische Lösung der Sauerstoffsalze:

$$AsO_4K_3 + 4H_2S = AsS_4K_3 + 4H_2O.$$

Die Sulfosalze der Alkalien und des Ammoniums sind in Wasser leicht löslich und scheiden sich beim Verdunsten der Lösung meist in Krystallen aus. Durch Säuren werden sie zersetzt. indem Schwefelarsen sich ausscheidet und Schwefelwasserstoff frei wird:

$$2AsS_4K_3 + 6HCl = As_2S_5 + 6KCl + 3H_2S.$$

Aehnliche Sulfosalze wie das Arsen (und auch Phosphor) bilden Antimon, Kohlenstoff, Zinn, Gold, Platin und einige andere Metalle.

4. Sauerstoffverbindungen des Antimons.

Das Antimon bildet den Arsenverbindungen ganz analog constituirte Sauerstoffverbindungen: Sb_2O_3 und Sb_2O_5. In diesen Verbindungen äussert sich noch deutlicher der metal-

lische Charakter des Antimons, welcher, wie wir sahen, auch in den Halogenverbindungen hervortritt. Die niedrigste Sauerstoffverbindung Sb_2O_3 besitzt nicht saure, sondern fast nur basische Eigenschaften, bildet mit Säuren Salze und wird daher Antimonoxyd genannt. Ihr normales Hydrat SbO_3H_3, welches der arsenigen Säure AsO_3H_3 entspricht, ist nicht bekannt; es existirt aber ein der metaarsenigen Säure analoges Hydrat SbO_2H oder $SbO.OH$, welches sich wie eine Base verhält.

Die höhere Oxydationsstufe, das Antimonpentoxyd Sb_2O_5, hat hingegen eine säureartige Natur und bildet mit den Basen Salze. Das Hydrat SbO_4H_3 oder die Orthoantimonsäure, wie auch deren Salze sind nicht erhalten worden. Die bekannten Salze leiten sich von der Pyroantimonsäure $Sb_2O_7H_4$ und der Metaantimonsäure SbO_3H ab, welche auch in freiem Zustande existiren.

Antimonoxyd Sb_2O_3 bildet sich beim Verbrennen von Antimon an der Luft und bei der Oxydation desselben mittelst etwas verdünnter Salpetersäure. Durch Sublimation kann man es in zwei verschiedenen Krystallsystemen, in regulären Octaëdern und in rhombischen Prismen, krystallisirt erhalten. In denselben Formen krystallisirt auch das Arsentrioxyd; beide Verbindungen sind also isodimorph. Fügt man zu der Lösung von Antimontrichlorid Natriumcarbonat, so scheidet sich ein weisser Niederschlag von Antimonhydrat oder antimoniger Säure SbO_2H aus:

$$2SbCl_3 + 3CO_3Na_2 + H_2O = 2SbO.OH + 6NaCl + 3CO_2.$$

Beim Kochen geht das Hydrat in Antimonoxyd über. Das Oxyd und das Hydrat lösen sich in Kali- und Natronlauge auf, indem sie wahrscheinlich Salze bilden (SbO_2Na), welche indessen schon beim Verdampfen der Lösung sich zersetzen. In diesem Verhalten äussert sich noch die säureartige Natur des Antimonhydrates, welches daher auch antimonige Säure genannt wird.

Mit Säuren bildet das Antimonoxyd Salze, welche sich entweder von dem normalen Hydrate SbO_3H_3 oder von dem Hydrate $SbO_2H = SbO.OH$ ableiten. In den Salzen der ersten Art sind 3 Wasserstoffatome des Hydrates durch Säureradi-

cale ersetzt, oder, was dasselbe ist, ein 3-werthiges Antimonatom vertritt 3 Atome Wasserstoff der Säuren:

$$SbO_3(NO_2)_3 \text{ oder } (NO_3)_3Sb$$

Antimonnitrat.

In der anderen Art von Antimonsalzen, welche sich vom Hydrat SbO.OH ableiten, ist der Wasserstoff durch 1-werthige Säurereste ersetzt, oder der Wasserstoff der Säure wird durch die 1-werthige Gruppe SbO, welche Antimonyl genannt wird, substituirt:

$$SbO_2.NO_2 \text{ oder } NO_3.(SbO)$$

Antimonylnitrat.

Unter diesen Salzen erwähnen wir folgende:

Antimonsulfat $(SO_4)_3Sb_2$, oder schwefelsaures Antimon, scheidet sich beim Erkalten einer Lösung von Antimonoxyd in heisser Schwefelsäure aus.

Antimonylsulfat $SO_4(SbO)_2$ oder schwefelsaures Antimonyl, bildet sich beim Lösen von Antimonoxyd in etwas verdünnter Schwefelsäure und krystallisirt beim Abkühlen in feinen Nadeln. Beide Salze werden durch Wasser unter Bildung basischer Salze zersetzt; die basische Natur des Antimonoxydes ist daher nur schwach.

Antimonsäure SbO_3H, oder richtiger **Metaantimonsäure**, wird beim Erwärmen von Antimon mit concentrirter Salpetersäure erhalten, und bildet ein weisses Pulver, welches in Wasser und in Salpetersäure fast unlöslich ist, aber blaues Lackmuspapier röthet. Sie ist eine schwache einbasische Säure, deren Salze meist unlöslich sind.

Versetzt man Antimonpentachlorid mit viel Wasser, so scheidet sich **Pyroantimonsäure** $Sb_2O_7H_4$ als weisses Pulver aus. Ihre Salze werden durch Schmelzen von Antimonsäure oder von metaantimonsauren Salzen mit Kalium- oder Natriumhydroxyd erhalten:

$$2SbO_3K + 2KOH = Sb_2O_7K_4 + H_2O.$$

Aus den Lösungen dieser Salze wird durch Salzsäure Pyroantimonsäure gefällt.

Bei schwachem Glühen geben die Meta- und die Pyrosäure **Antimonsäure-Anhydrid** Sb_2O_5, welches eine gelbe amorphe Masse bildet, die sich in Salzsäure löst. Glüht man die Sauer-

stoffverbindungen andauernd bei Zutritt von Luft, so werden dieselben in das Oxyd Sb_2O_4 verwandelt, welches man als antimonsaures Antimonyl $SbO_3.SbO$ oder als gemischtes Anhydrid $\left.\begin{matrix}SbO_2\\SbO\end{matrix}\right\}O$ betrachten kann. Es bildet ein weisses, beim Erhitzen gelb werdendes Pulver, das feuerbeständig ist.

Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

Diese Verbindungen sind den Schwefelverbindungen des Arsens ganz analog und bilden mit den Schwefelalkalien Sulfosalze, die ganz den Sauerstoffsalzen entsprechen. Durch Säuren wird aus den Sulfosalzen Schwefelantimon ausgeschieden.

Antimontrisulfid Sb_2S_3 findet sich in der Natur als Grauspiessglanzerz in strahlig krystallinischen Massen, von dunkelgrauer Farbe und metallischem Glanz; specif. Gewicht $= 4,7$. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt. Das künstliche, durch Fällen einer Lösung von Antimonoxyd mit Schwefelwasserstoff erhaltene, bildet ein amorphes rothes Pulver. Geschmolzen erstarrt es zu einer dem Grauspiesglanz ganz ähnlichen Masse. In concentrirter Salzsäure löst sich das Trisulfid beim Erwärmen zu Antimontrichlorid.

Die Verbindung Sb_2S_2O findet sich in der Natur als Rothspiessglanzerz, kann künstlich dargestellt werden und dient unter dem Namen Antimonzinnober als schön rothe Farbe. Das in der Medicin gebrauchte *Kermes minerale* wird durch Kochen von Antimonsulfid mit Natriumcarbonatlösung erhalten und ist ein Gemenge von Sb_2S_3 und Sb_2O_3.

Antimonpentasulfid Sb_2S_5 oder Goldschwefel (Sulfur auratum) wird durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen der Antimonsäuren gefällt; bequemer erhält man es durch Fällen von Natriumsulfantimoniat SbS_4Na_3 mit Salzsäure:

$$2SbS_4Na_3 + 6HCl = Sb_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S.$$

Es ist ein orangerothes, dem Antimontrisulfid ähnliches Pulver, welches sich beim Erhitzen in Sb_2S_3 und S_2 zersetzt. In starker Salzsäure löst es sich unter Ausscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff zu Antimontrichlorid.

Das Natriumsulfantimoniat SbS_4Na_3 (Schlippe'sches Salz genannt) wird durch Kochen von gepulvertem Sb_2S_3 mit Schwefel und Natronlauge erhalten. Beim Concentriren der Lösung krystallisirt es in grossen gelblichen Tetraëdern, welche 9 Molecüle Wasser enthalten ($SbS_4Na_3 + 9H_2O$) und sich an der Luft mit einer braunen Schicht von Sb_2S_5 überziehen. Es dient hauptsächlich zur Darstellung des officinellen Goldschwefels.

4. Sauerstoffverbindungen der Elemente der Kohlenstoffgruppe.

Nach Analogie mit den Hydroxylderivaten der Elemente der 3 ersten Gruppen:

$$ClO_3.OH \qquad SO_2(OH)_2 \qquad PO(OH)_3,$$

entsprechend den Halogenverbindungen CCl_4, $SiCl_4$ und $SnCl_4$, lässt sich für die 4-werthigen Elemente Kohlenstoff, Silicium und Zinn die Existenz folgender normaler Hydroxylderivate erschliessen:

$$\overset{IV}{C}(OH)_4 \qquad \overset{IV}{Si}(OH)_4 \qquad \overset{IV}{Sn}(OH)_4$$

Normale Kohlensäure, Normale Kieselsäure, Normale Zinnsäure.

Diese normalen Hydrate oder Säuren sind jedoch wenig beständig und existiren meist nur in einigen Derivaten. Durch Ausscheidung eines Molecüls Wasser gehen sie in die Verbindungen über:

$$CO_3H_2 \qquad SiO_3H_2 \qquad SnO_3H_2$$

$$\text{oder} \quad \overset{IV}{C}O(OH)_2 \qquad \overset{IV}{Si}O(OH)_2 \qquad \overset{IV}{Sn}O(OH)_2$$

Kohlensäure, Kieselsäure, Zinnsäure.

Diese Hydroxylderivate verhalten sich zu den normalen Derivaten wie die Metasäuren der Elemente der Stickstoffgruppe zu den Orthosäuren (vgl. S. 192). Sie bilden die gewöhnlichen Säuren der 4-werthigen Elemente Kohlenstoff, Silicium und Zinn, und sind, da sie 2 Hydroxylgruppen enthalten, 2-basisch.

Der Kohlenstoff ist das niedrigste Glied dieser Gruppe, mit dem kleinsten Atomgewicht. Ihm entsprechen unter den

Elementen der andern 3 Gruppen der Stickstoff, der Sauerstoff und das Fluor:

$$C = 12 \quad N = 14 \quad O = 16 \quad Fl = 19.$$

Fluor und Sauerstoff geben keine Sauerstoffsäuren. Die normale Säure des Stickstoff $NO(OH)_3$ ist sehr unbeständig und geht in die Metasäure $NO_2.OH$ über. Dem entsprechend ist auch die normale Kohlensäure $(C(OH)_4$ nicht existenzfähig. Aber auch die Meta- oder gewöhnliche Kohlensäure CO_3H_2 ist sehr unbeständig und zerfällt, wenn sie aus ihren Salzen ausgeschieden wird, sogleich in Wasser und das Anhydrid CO_2. Auch die Kieselsäure und die Zinnsäure zerfallen leicht in Wasser und ihre Anhydride:

CO_2	SiO_2	SnO_2
Kohlensäure-Anhydrid	Kieselsäure-Anhydrid	Zinnsäure-Anhydrid.

1. Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs.

Kohlendioxyd CO_2, oder Kohlensäure-Anhydrid, (gewöhnlich auch Kohlensäure genannt), bildet sich beim Verbrennen von Kohle und Kohlenstoffverbindungen an der Luft oder in Sauerstoff. Es findet sich in freiem Zustande in der Luft (in 100 Volumen durchschnittlich 0,05 Volume) und in vielen Mineralquellen (Sauerbrunnen), und entströmt in vielen vulkanischen Gegenden in grossen Mengen aus der Erde (wie in der Hundsgrotte bei Neapel und in der Eifel). Im Grossen wird es durch Verbrennen von Coaks dargestellt; im Laboratorium erhält man es am bequemsten durch Zersetzen von kohlensaurem Calcium (Marmor oder Kreide) mit verdünnter Salzsäure:

$$\underset{\text{Calcium-carbonat}}{CO_3Ca} + 2HCl = \underset{\text{Chlor-calcium.}}{CaCl_2} + CO_2 + H_2O$$

Das Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas von schwach säuerlichem Geruch und Geschmack. Seine Gasdichte beträgt 1,524 (Luft $= 1$) oder 22 ($H = 1$), entsprechend der Molecularformel $CO_2 = 44$. Wegen seiner Schwere lässt sich das Gas durch Verdrängen von Luft aufsammeln, wie auch aus einem

Gefäss in ein anderes mit Luft gefülltes übergiessen. Unter dem Druck von 36 Atmosphären (bei 0° C.) verdichtet sich das Kohlendioxyd zu einer beweglichen farblosen Flüssigkeit, welche sich nicht mit Wasser mischt und bei — 78° siedet. Das specifische Gewicht des flüssigen Kohlendioxydes ist bei — 10° = 0,99, bei 0° = 0,94. Es dehnt sich daher stärker aus, als selbst alle Gase, obgleich gewöhnlich der Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeiten geringer ist als der der Gase; ähnlich verhalten sich aber auch andere durch Druck zu Flüssigkeiten comprimirbare Körper.

Ueber 32°,5 C. lässt sich das Kohlendioxydgas durch keinen Druck zu einer Flüssigkeit verdichten, obgleich es sich zu einem geringeren Volum condensiren lässt, als das Volum des flüssigen CO_2 betragen würde. Aehnlich zeigen alle andern coërciblen Gase einen *kritischen Temperaturpunkt*, bei welchem sie nicht mehr durch Druck verdichtet werden können. Dass die sogenannten permanenten Gase (wie H, N, N_2O, O) bis jetzt nicht verdichtet werden konnten, beruht vielleicht darauf, dass sie bei Temperaturen comprimirt wurden, welche höher lagen als ihre kritischen Punkte.

Lässt man das flüssige Kohlendioxyd an der Luft stehen, so wird durch Verdunstung eines Theiles desselben so viel Wärme absorbirt, dass der übrige Theil zu einer weissen schneeartigen Masse erstarrt. Das feste Kohlendioxyd ist ein schlechter Wärmeleiter und verdunstet nur sehr langsam. Man kann es daher, obgleich seine Temperatur — 78° beträgt, ungefährdet in die Hand, selbst in den Mund nehmen, da es stets von einer Gasschicht umgeben ist, also nicht unmittelbar die Haut berührt; drückt man es aber mit den Fingern fest zusammen, so verursacht es schmerzhafte Brandblasen. Ein Gemenge von festem Kohlendioxyd mit Aether erniedrigt beim Verdunsten unter der Luftpumpe seine Temperatur bis zu — 110° C.

Wasser löst bei 14° sein gleiches Volum des Gases; bei 0° löst es 1,79 Volume. Dieses Verhältniss bleibt bei jedem Druck constant, d. h. bei jedem Druck wird dasselbe Volum des Gases absorbirt. Da nun die Gase sich proportional dem Druck comprimiren, so ist die Menge des absorbirten Gases auch proportional dem Druck. 1 Volum Wasser absorbirt daher (bei 14°) bei 2 Atmosphären Druck 2 Volume, bei

3 Atmosphären 3 Volume etc. Kohlendioxydgas — gemessen bei gewöhnlichem Druck. Die unter höherem Druck absorbirte Gasmenge entweicht bei niedrigerem Druck unter Aufbrausen der Flüssigkeit; es beruht hierauf das Moussiren von Sodawasser und Champagner, die unter höherem Druck mit CO_2-Gas gesättigt sind. Jedes natürlich vorkommende Wasser, namentlich Quellwasser, enthält Kohlendioxyd gelöst, welches ihm den erfrischenden Geschmack ertheilt.

Als Product einer vollständigen Verbrennung ist das Kohlendioxyd nicht brennbar und vermag auch nicht das Brennen der meisten Körper zu unterhalten; ein glimmender Span verlischt in ihm sogleich. In gleicher Weise ist es nicht athembar. Obgleich es nicht in eigentlichem Sinne giftig ist, so wirkt doch die Beimengung weniger Procente Kohlendioxyd zur Luft erstickend, da dadurch die Ausscheidung von Kohlendioxyd aus der Lunge verzögert wird.

Bei andauerndem Durchschlagen electrischer Funken zersetzt sich das Kohlendioxyd in Kohlenoxyd (CO) und Sauerstoff; auch beim Erhitzen auf 1300° erleidet es eine theilweise Zersetzung (Dissociation) in CO und O. Leitet man Kohlendioxyd über erhitztes Kalium oder Natrium, so wird es unter Abscheidung von Kohle zersetzt; das Kalium verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Kaliumoxyd:

$$CO_2 + 2K_2 = C + 2K_2O,$$

welches mit überschüssigem CO_2 Kaliumcarbonat (CO_3K_2) bildet.

Die Zusammensetzung des Kohlendioxyds lässt sich leicht dadurch feststellen, dass man eine gewogene Menge reinen Kohlenstoffs (Diamant oder Graphit) in einem Strome Sauerstoff verbrennt und das Gewicht des gebildeten Kohlendioxydes bestimmt. Aus der Formel CO_2 folgt, dass in einem Volum des Kohlendioxydes das gleiche Volum Sauerstoff enthalten ist. Man überzeugt sich davon leicht, wenn man in einem bestimmten Volum Sauerstoff Kohle verbrennt; nach dem Abkühlen erhält man das gleiche Volum Kohlendioxyd:

$$C + \underset{1\ \text{Vol.}}{O_2} = \underset{1\ \text{Vol.}}{CO_2}$$

Physiologische Bedeutung des Kohlendioxydes. Das Kohlendioxyd ist in der Luft enthalten und wird von den

Pflanzen eingeathmet. Die in den grünen Theilen der Pflanzen enthaltenen Chlorophyllkörner zersetzen es im Sonnenlicht unter theilweisser Ausscheidung von Sauerstoff; aus dem Rückstand bildet sich, bei der Zusammenwirkung mit Wasser und Ammoniak, die unendliche Menge der in den Pflanzen enthaltenen Kohlenstoffverbindungen. Der Athmungs- und Lebensprocess der Thiere ist dagegen im Wesentlichen ein umgekehrter. Dieselben absorbiren durch die Lunge oder die Kiemen Sauerstoff der Luft, welcher unter dem Einfluss der Blutkörperchen oxydirend auf die im Blut enthaltenen Substanzen einwirkt und auf solche Weise den Lebensprocess der Thiere bedingt. Als Endprodukte der Oxydation erscheinen Kohlendioxyd und Wasser, welche von den Thieren ausgeathmet werden. Die Aufnahme von Sauerstoff durch die Thiere und dessen Ausscheidung durch die Pflanzen, wie auch der umgekehrte Kreislauf des Kohlendioxydes, halten sich im Wesentlichen das Gleichgewicht, so dass die in der Luft enthaltenen Mengen von Sauerstoff und Kohlendioxyd keine wahrnehmbare Veränderung aufweisen.

In trockenem Zustande zeigt das Kohlendioxyd, wie alle Anhydride, weder basische noch saure Reaction. In wässeriger Lösung aber färbt es blaues Lackmuspapier schwach röthlich; beim Trocknen des Papiers verschwindet die Röthung, in Folge der Verdunstung des Kohlendioxydes. Man kann daher annehmen, dass in der wässerigen Lösung freie *Kohlensäure* CO_3H_2 enthalten ist, welche indessen leicht in das Anhydrid CO_2 und Wasser zerfällt. Die Salze der Kohlensäure bilden sich durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Basen:

$$2KOH + CO_2 = \underset{\text{Kalium-carbonat.}}{CO_3K_2} + H_2O$$

Durch Kali- und Natronlauge wird daher das Kohlendioxyd leicht absorbirt. Leitet man es durch eine Lösung von Calcium- oder Baryumhydroxyd, so erhält man einen weissen Niederschlag von Baryum- oder Calciumcarbonat (CO_3Ca).

Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure und bildet primäre (saure) und secundäre (neutrale) Salze, CO_3HK und CO_3K_2, welche auch *Carbonate* genannt werden. Da die Acidität der Kohlensäure nur sehr schwach ist, so zeigen die mit starken Basen gebildeten secundären Salze eine basische Reaction. Die meisten Säuren scheiden die schwache Kohlen-

säure aus ihren Salzen, unter Zersetzung in Kohlendioxyd und Wasser, aus.

Kohlenoxyd CO bildet sich beim unvollständigen Verbrennen von Kohle bei ungenügendem Luftzutritt, und wenn man Kohlendioxyd über rothglühende Kohlen leitet:

$$CO_2 + C = 2CO;$$

ferner beim Glühen von Kohle mit verschiedenen Metalloxyden, wie z. B. Zinkoxyd: $ZnO + C = Zn + CO$. Zu seiner Darstellung erwärmt man Oxalsäure mit Schwefelsäure; letztere entzieht der Oxalsäure Wasser und der Rest zerfällt zu Kohlendioxyd und Kohlenoxyd:

$$C_2O_4H_2 = CO_2 + CO + H_2O.$$

Das entwickelte Gasgemenge leitet man durch eine wässerige Lösung von Natriumhydroxyd, durch welche CO_2 absorbirt wird, das Kohlenoxyd aber unverändert hindurchgeht. Reines Kohlenoxyd stellt man durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz (siehe Eisen) mit 9 Theilen Schwefelsäure dar.

Das Kohlenoxyd ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches bis jetzt nicht verdichtet werden konnte. Sein specif. Gewicht beträgt 14 ($H = 1$), entsprechend der Molecularformel $CO = 28$. In Wasser ist es fast unlöslich; es löst sich aber leicht in einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür (CuCl). Angezündet verbrennt es an der Luft mit schwach leuchtender Flamme zu Kohlendioxyd. Mit Luft oder Sauerstoff giebt es ein explodirbares Gemenge:

$$\underset{2\text{ Volume}}{2CO} + \underset{1\text{ Volum}}{O_2} = \underset{2\text{ Volume.}}{2CO_2}$$

Brennende Körper verlöschen im Kohlenoxydgas. Eingeathmet wirkt es selbst in geringer Menge sehr giftig, indem es den Sauerstoff des Blutes verdrängt; der sich beim zu frühen Schliessen geheizter Oefen entwickelnde Kohlendunst ist Kohlenoxydgas.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Schwefel.

Kohlendisulfid CS_2, oder **Schwefelkohlenstoff**, entsteht, analog dem Kohlendioxyd, durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Schwefel, wenn man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet; die entweichenden Dämpfe werden in einer abgekühlten Vorlage condensirt. Der Schwefelkohlenstoff bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, welche stark das Licht bricht; ihr specif. Gewicht beträgt 1,27. Er ist sehr flüchtig, siedet bei 47°, entzündet sich leicht und verbrennt mit bläulicher Flamme zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd. Das Gemenge der Dämpfe mit Sauerstoff explodirt angezündet sehr heftig.

$$\underset{1\ \text{Vol.}}{CS_2} + \underset{3\ \text{Vol.}}{3O_2} = \underset{1\ \text{Vol.}}{CO_2} + \underset{2\ \text{Vol.}}{2SO_2}$$

In Stickstoffoxydul verbrennen die Dämpfe mit hellleuchtender weisser Flamme. Bläst man auf Schwefelkohlenstoff, welches sich in einer Porzellanschale (die die Wärme schlecht leitet) befindet, einen starken Luftstrom, so wird durch die Verdunstung so viel Wärme absorbirt, dass die zurückbleibende Flüssigkeit zu einer weissen schneeartigen Masse erstarrt. In Wasser ist der Schwefelkohlenstoff unlöslich, mit Alkohol und Aether mischt er sich in jedem Verhältniss. Er löst Jod mit violettrother Farbe und dient als vorzügliches Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Kautschuk und die fetten Oele.

Das Kohlendisulfid kann als das Anhydrid der der Kohlensäure entsprechenden **Sulfokohlensäure** CS_3H_2 betrachtet werden. Die Salze dieser Säuren entstehen durch Auflösen von CS_2 in der Lösung der Schwefelalkalien (vgl. Sulfosalze S. 214):

$$CS_2 + K_2S = CS_3K_2.$$

Fügt man zu der Lösung dieser Salze Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich die Sulfokohlensäure als ein rothbraunes Oel aus, welches sich leicht zersetzt.

Die dem Kohlenoxyd CO entsprechende Schwefelverbindung ist nicht bekannt; es existirt aber eine Schwefel und Sauerstoff enthaltende Verbindung, das **Kohlenoxysulfid** COS. Sie entsteht beim Durchleiten eines Gemenges von Schwefeldämpfen und Kohlenoxydgas durch rothglühende Röhren und

bildet ein farbloses, schwachriechendes Gas, das leicht entzündbar ist. Durch Wasser, oder schneller durch Alkalien, wird es in Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff zerlegt:

$$COS + H_2O = CO_2 + SH_2.$$

Cyanverbindungen. Unter der unendlichen Zahl von Kohlenstoffverbindungen, die in der organischen Chemie abgehandelt werden, erwähnen wir hier nur die Cyanverbindungen, da dieselben auch für die anorganische Chemie von Wichtigkeit sind.

Erhitzt man stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen mit Kaliumhydroxyd, so erhält man Cyankalium CNK, welches mit Eisen das sogenannte gelbe Blutlaugensalz $Fe(CN)_6K_4$ bildet. Aus diesen beiden Körpern können alle andern Cyanverbindungen dargestellt werden. Sie alle enthalten die Gruppe CN, welche Cyan genannt wird. In dieser Gruppe ist ein 3-werthiges Stickstoffatom mit einem 4-werthigen Kohlenstoffatom verbunden, dessen vierte Valenzeinheit nicht gesättigt ist: $\overset{III}{N} \equiv \overset{IV}{C} -$; sie verhält sich daher ähnlich den Gruppen OH, NH_2, CH_3, als einwerthiges Radical. Ihrem chemischen Verhalten nach ist die Cyangruppe den Halogenen, Chlor, Brom, sehr ähnlich; mit den Metallen bildet sie Cyanmetalle (CNK, CNAg), welche den Haloïdsalzen sehr ähnlich sind. Erwärmt man die Cyanmetalle mit Schwefelsäure, so bildet sich Cyanwasserstoff:

$$2CNK + SO_4H_2 = SO_4K_2 + 2CNH.$$

Der **Cyanwasserstoff** CNH ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, welche bei 27^0 siedet. Gleich den Halogenwasserstoffen ist der CNH eine Säure, welche mit Metallen und Basen Salze bildet, und heisst daher auch Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure. Die Blausäure und ihre löslichen Salze sind äusserst starke Gifte. Wird die Cyangruppe aus ihren Salzen ausgeschieden, so verdoppelt sie sich und bildet Dicyan oder freies Cyan C_2N_2 (NC — CN), da sie gleich den andern einwerthigen Gruppen (wie CH_3, vgl. Seite 163) nicht in freiem Zustande existiren kann.

2. Sauerstoffverbindungen des Siliciums.

Das **Siliciumdioxyd** SiO_2 oder **Kieselsäureanhydrid** (Kieselerde) ist in der Natur sehr verbreitet, als Bergkrystall, Quarz, Kiesel, Quarzsand, Sandstein. Künstlich erhält man es durch Verbrennen von amorphem Silicium, oder durch Glühen der Kieselsäuren, als ein weisses amorphes Pulver vom specif. Gewicht 2,2. Krystallisirt kommt das Siliciumdioxyd nur in der Natur vor (als Bergkrystall), in Formen des hexagonalen Systems, mit dem specif. Gewicht 2,6; die Krystalle sind farblos oder durch Beimengungen gefärbt. Im Knallgasgebläse schmilzt es zu einem durchsichtigen Glase.

In Wasser und in allen Säuren ist das Siliciumdioxyd unlöslich; nur durch Flusssäure wird es unter Bildung von Siliciumfluorid ($SiFl_4$) und Wasser zersetzt (Seite 152). Beim starken Glühen mit Kohle oder Kalium wird es zu Silicium reducirt. Mit Kali- oder Natronlauge gekocht, löst sich das künstlich dargestellte Siliciumdioxyd auf; auch einige natürlich vorkommende amorphe Varietäten sind löslich, nicht aber krystallisirtes Siliciumdioxyd. Beim Schmelzen mit den Hydroxyden oder kohlensauren Salzen der Alkalimetalle geben alle Arten der Kieselerde eine glasartige Masse (Wasserglas) welche in Wasser löslich ist und kieselsaure Salze (SiO_4K_4 oder SiO_3K_2) enthält. Fügt man zu der wässerigen Lösung des Kalium- oder Natriumsalzes Salzsäure hinzu, so scheidet sich eine sehr voluminöse Gallerte ab, welche wahrscheinlich normale Kieselsäure SiO_4H_4 ist:

$$SiO_4Na_4 + 4HCl = 4NaCl + SiO_4H_4.$$

Mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet, bildet die Gallerte ein feines amorphes Pulver, das die Zusammensetzung SiO_3H_2 besitzt. Die frisch gefällte Kieselsäure ist etwas in Wasser, leichter in verdünnter Salzsäure löslich. Fügt man daher zu überschüssiger verdünnter Salzsäure eine Lösung von kieselsaurem Natrium, so bleibt die ausgeschiedene Kieselsäure gelöst. Aus dieser Salzsäure und Chlornatrium enthaltenden Lösung kann man vermittelst Dialyse ganz reine wässerige Kieselsäurelösung erhalten. Man verfährt dazu folgender Massen. Man giesst die salzsaure Lösung in ein weites cylinderförmiges Gefäss, dessen untere

Oeffnung mit Thierblase oder Pergamentpapier überzogen ist, und senkt das Gefäss (den Dialysator) in eine mit reinem Wasser gefüllte Schale (Fig. 61). Es findet dann der Osmose genannte Process statt. Die Kochsalz- und Salzsäuretheilchen dringen durch das Pergamentpapier in das äussere Wasser, während umgekehrt Wassertheilchen aus dem äussern Gefäss in den Dialysator übergehen; für die Kieselsäure ist das Pergamentpapier undurchdringlich. Diese wechselseitige Diffusion der verschiedenen Theilchen findet so lange statt, bis die äussere und innere Flüssigkeit denselben Gehalt an diffundirbaren Substanzen aufweist. Bringt man dann den Dialysator in neues reines Wasser, so beginnt die Dialyse aufs Neue. Nach mehrmaligem Erneuern des äussern Wassers erhält man endlich im Dialysator eine ganz reine, von Chlornatrium und Salzsäure freie Kieselsäurelösung. Durch Eindampfen kann die Lösung concentrirt werden; sie gesteht aber dann leicht zu einer Gallerte. Dasselbe findet auch bei verdünnten Lösungen momentan statt, wenn man denselben eine Spur Natriumcarbonat hinzufügt oder Kohlendioxydgas einleitet.

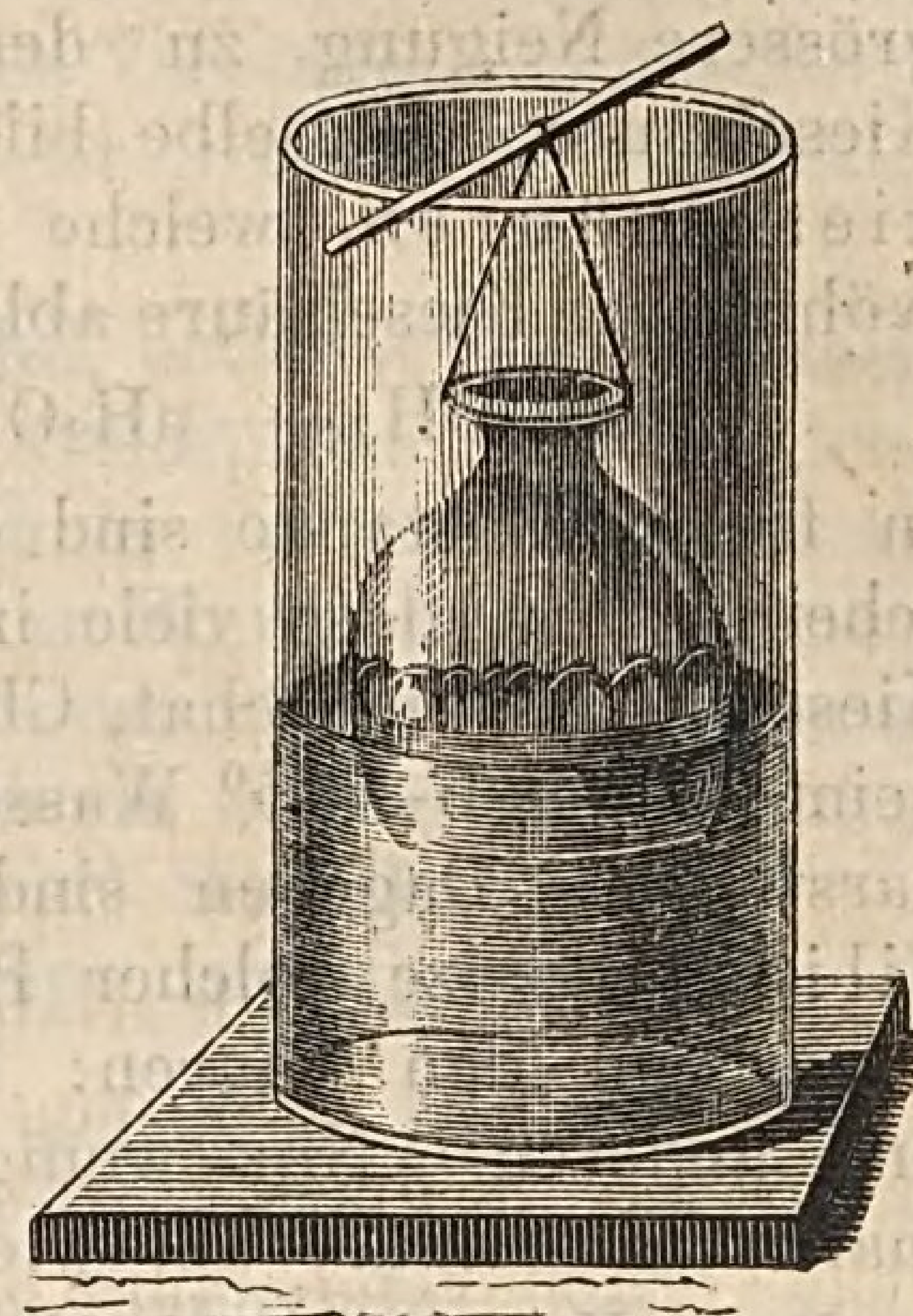


Fig. 61.

Gleich dem Chlornatrium diffundiren durch Pergamentpapier (oder vegetabilische Häute) alle krystallisirbaren löslichen Substanzen. Man hat dieselben Krystalloide genannt, zum Unterschiede von den Colloiden, welche nicht diffundirbar sind. Zu den letztern gehören Leim (colla — daher der Name Colloid), Gummi, Gelatine, Eiweiss, Stärke, wie überhaupt die meisten Substanzen, welche vorzugsweise in den pflanzlichen und thierischen Organismen vorkommen. Gleich der Kieselsäure existiren diese Colloide im flüssigen löslichen und festen gallertartigen Zustande. Durch die Dialyse können auch viele andere Körper (wie Eisenoxyd, Thonerde, siehe diese), welche unter gewöhnlichen Bedingungen nicht löslich sind, in wässerige Lösung übergeführt werden.

Wir haben früher gesehen, dass die mehrbasischen Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, durch Zusammentreten mehrerer Molecüle unter Austritt von Wasser Anhydro- oder Polysäuren zu bilden vermögen. Eine noch grössere Neigung zu derartigen Condensationen zeigt die Kieselsäure. Dieselbe bildet eine grosse Menge von Polykieselsäuren, welche sich von der normalen und der gewöhnlichen Kieselsäure ableiten, nach den allgemeinen Formeln:

$$[mSi(OH)_4 - nH_2O] \text{ und } [mSiO(OH)_2 - nH_2O].$$

In freiem Zustande sind diese Polysäuren nicht bekannt; es scheint aber, dass viele in der Natur vorkommende amorphe Kieselerden, wie Achat, Chalcedon, Opal, Kieselsinter, welche beim Glühen 5—15⁰ Wasser abgeben, solche Polykieselsäuren darstellen. Dagegen sind die in der Natur vorkommenden Silicate Salze solcher Polykieselsäuren. Die meisten deriviren von den Säuren: $Si_2O_5H_2$, $Si_3O_8H_4$, $Si_3O_7H_2$, $Si_4O_9H_4$ und anderen. Nur wenige Silicate leiten sich von der normalen Kieselsäure ab, wie z. B. der Peridot SiO_4Mg_2.

Dem Kohlendisulfid CS_2 entspricht das Siliciumdisulfid SiS_2, welches durch Erhitzen von amorphem Silicium mit Schwefel, oder durch Ueberleiten von Schwefeldämpfen über ein glühendes Gemenge von Siliciumdioxyd mit Kohle, erhalten werden kann. Es sublimirt in seideglänzenden Nadeln, und wird durch Wasser in Kieselsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

3. Sauerstoffverbindungen des Zinns.

Wie schon früher hervorgehoben wurde, besitzt das Zinn schon einen mehr metallischen als metalloiden Charakter (vgl. Seite 153). Es zeigt sich dies auch deutlich in seinen Sauerstoffverbindungen. Die Zinnsäure $\overset{IV}{Sn}(OH)_4$ oder $\overset{IV}{Sn}O(OH)_2$ ist nur eine schwache Säure, welche mit den Alkalimetallen nur wenig beständige, alkalisch reagirende Salze bildet. Zugleich besitzt dieselbe einen basischen Charakter, und bildet ebenfalls Salze mit Säuren. Es wird daher das Zinnsäureanhydrid (SnO_2) auch Zinnoxyd, und die Zinnsäure SnO_3H_2 Zinnoxydhydrat genannt. Die niedere Sauerstoffverbindung SnO, Zinnoxydul genannt, in welcher das Zinn zwei-

werthig ist, besitzt einen stark basischen Charakter und bildet Salze nur mit Säuren. Die metallischen Salze der Zinnsäure (z. B. SnO_3Na_2) werden Stannate genannt; ihre mit Säuren gebildeten Salze heissen Zinnoxydsalze oder Stanni-Salze. Dagegen heissen die Verbindungen des zweiwerthigen Zinns Zinnoxydul- oder Stanno-Verbindungen.

Zinnmonoxyd SnO, oder Zinnoxydul, entsteht beim Erhitzen seines Hydrates SnO_2H_2 in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd, und bildet ein schwarzbraunes Pulver, welches an der Luft erhitzt sich entzündet und zu Zinndioxyd verbrennt. Fügt man zu der Lösung von Zinndichlorid eine Lösung von Natriumcarbonat, so scheidet sich ein weisser Niederschlag von **Stannohydroxyd** (Zinnoxydulhydrat) $Sn(OH)_2$ aus:

$$SnCl_2 + CO_3Na_2 + H_2O = Sn(OH)_2 + 2NaCl + CO_2.$$

In Ammoniak ist es unlöslich, löst sich aber leicht in Kalilauge. Beim langsamen Verdunsten der alkalischen Lösung scheiden sich dunkle Krystalle von Zinnoxydul (SnO) aus; kocht man die Lösung, so zersetzt sich das Hydroxyd in zinnsaures Kalium (SnO_3K_2), welches gelöst bleibt, und in metallisches Zinn.

Beim Auflösen in Säuren bildet das Hydroxyd Salze. Das Zinnchlorür $SnCl_2$ (Seite 155) und das Stannosulfat SO_4Sn entstehen auch beim Erwärmen von Zinn mit concentrirter Salzsäure, resp. Schwefelsäure. Das Stannosulfat scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in kleinen körnigen Krystallen aus.

Zinndioxyd SnO_2, oder Zinnoxyd, Zinnsäureanhydrid, kommt in der Natur als Zinnstein in quadratischen Krystallen oder in dichten braunen Massen vor, mit dem specif. Gewicht 6,8. Künstlich wird es durch Erhitzen von Zinn an der Luft dargestellt und bildet dann ein weisses amorphes Pulver; krystallisirt kann es erhalten werden, wenn man die Dämpfe von Zinntetrachlorid und Wasser durch eine glühende Röhre leitet. Das Zinndioxyd ist unschmelzbar und löst sich weder in Säuren noch Alkalien. Mit Natrium- und Kaliumhydroxyd geschmolzen, bildet es in Wasser lösliche zinnsaure Salze.

Fügt man zu der wässerigen Lösung von Zinntetrachlorid (Seite 154) Ammoniak, oder zu der Lösung von zinnsaurem Kalium (SnO_3K_2) Salzsäure, so scheidet sich ein weisser Niederschlag von Zinnsäure aus, welcher sich in concentrirter Salpetersäure und Salzsäure und den Alkalien leicht löst. Beim Aufbewahren unter Wasser oder im Vacuum wird der Niederschlag in Säuren und Natriumhydratlösung unlöslich. Beide Modificationen scheinen dieselbe Zusammensetzung SnO_3H_2 zu besitzen und ist die Ursache ihrer Isomerie noch nicht aufgeklärt. Die unlösliche Modification wird gewöhnlich Metazinnsäure genannt. Man erhält dieselbe auch beim Erwärmen von Zinn mit etwas verdünnter Salpetersäure, als ein weisses Pulver. Fügt man zu der unlöslichen Zinnsäure Natronlauge, so wird sie in metazinnsaures Natrium verwandelt, welches in Natronlauge unlöslich ist, in reinem Wasser aber sich leicht löst.

Die Salze des Zinndioxyds mit Säuren, wie das Stannisulfat, sind wenig beständig und werden schon beim Waschen mit heissem Wasser zersetzt. Beständiger sind die Metallsalze der Zinnsäure. Das wichtigste unter ihnen ist das Natriumstannat SnO_3Na_2, welches unter dem Namen Präparirsalz in der Kattundruckerei Anwendung findet. Man stellt es im Grossen durch Schmelzen von Zinnstein mit Natriumhydrat dar. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt es in grossen, durchsichtigen, hexagonalen Krystallen, welche 3 Molecüle Wasser enthalten.

Verbindungen des Zinns mit Schwefel.

Zinnsulfür SnS, Einfach-Schwefelzinn, wird aus den Lösungen der Zinnoxydulsalze ($SnCl_2$) durch Schwefelwasserstoff als ein dunkelbrauner amorpher Niederschlag gefällt. Durch Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel erhalten, bildet es eine blaugraue krystallinische Masse. In concentrirter Salzsäure löst es sich unter H_2S-Entwickelung zu Zinnchlorür. In den Schwefelalkalien ist es unlöslich; wird es aber zugleich mit Schwefel gekocht, so löst es sich zu Sulfostannaten:

$$SnS + S + K_2S = SnS_3K_2.$$

Zinnsulfid SnS_2, Zweifach-Schwefelzinn, wird aus sauren Lösungen der Zinnoxydsalze ($SnCl_4$) durch Schwefelwasserstoff als ein amorphes gelbes Pulver gefällt. Erhitzt man ein Gemenge von Zinnfeile, Schwefel und Salmiak, so erhält man es in Gestalt einer glänzenden krystallinischen Masse, welche aus goldgelben Schuppen besteht; es heisst dann Musivgold und wird zum Bronziren angewandt. Das gefällte Zinnsulfid wird durch concentrirte Salzsäure zu Zinnchlorid gelöst; Salpetersäure verwandelt es in Zinnsäure. In den Sulfiden und Hydrosulfiden der Alkalien löst sich das Zinnsulfid zu Sulfostannaten. Das Natriumsulfostannat $SnS_3Na_2 + 2H_2O$ krystallisirt in farblosen Octaëdern. Durch Säuren werden die Sulfostannate unter Ausscheidung von Zinnsulfid zersetzt.

Titan. Zirkonium. Thorium.

$Ti = 50$. $Zr = 90$. $Th = 231$.

Wie sich das Vanadin, Niob und Tantal an die Elemente der Phosphorgruppe anschliessen (Seite 134), so stehen in ähnlicher Beziehung zur Siliciumgruppe die drei Elemente: Titan, Zirkonium und Thorium:

P = 31	V = 51	Si = 28	Ti = 48
As = 75	Nb = 94	—	Zr = 90
Sb = 121	T = ·182	Sn = 118	Th = 281.

Sie sind ihrem ganzen Verhalten nach dem Zinn sehr ähnlich, besitzen aber in ihren Verbindungen einen mehr metallischen Charakter als das Zinn. Sie sind 4-werthig und bilden Verbindungen der Form MeX_4, wo X 1-werthige Elemente und Gruppen bezeichnet; Verbindungen der Form MeX_2, welche den Zinnoxydulverbindungen entsprechen würden, sind nicht bekannt. Die Hydrate $Me(OH)_4$ und $MeO(OH)_2$ haben einen stärker basischen Charakter als die Zinnsäure, und bilden mit Säuren ziemlich beständige Salze; die Basicität wächst successive mit den Atomgewichten, in der Reihenfolge: Ti, Zr, Th. Dem entsprechend nimmt die Acidität der Hydrate, d. h. ihre Fähigkeit Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen, allmählig ab; das Thoriumhydroxyd $Th(OH)_4$ vermag keine Metallsalze mehr zu bilden.

Titan.

Ti = 50.

Das Titan kommt in der Natur ziemlich selten vor, als Titandioxyd TiO_2 (Rutil, Anatas, Brookit) und in titansauren Salzen (Perowskit TiO_3Ca, Titaneisen TiO_3Fe). Das freie Titan, durch Erhitzen von Fluortitankalium ($TiFl_6K_2$) mit Kalium erhalten, bildet ein graues, metallisches Pulver. Es verbrennt beim Erhitzen an der Luft und zersetzt Wasser beim Kochen. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich unter Ausscheidung von Wasserstoff.

Titanchlorid $TiCl_4$ bildet sich, ähnlich wie das Siliciumchlorid, beim Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Titandioxyd und Kohle. Es ist eine farblose Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,76, welche stark an der Luft raucht und bei 136° siedet. Gegen Wasser verhält es sich wie das Zinntetrachlorid. Auch eine Verbindung Ti_2Cl_6 ist bekannt, welche dem C_2Cl_6 analog ist.

Titanfluorid $TiFl_4$ bildet schön krystallisirte Doppelsalze, z. B. $TiFl_4.2KFl$, die den Siliciumfluorwasserstoff-Salzen ($SiFl_6K_2$) entsprechen.

Titansäure TiO_4H_4 scheidet sich als ein weisses, amorphes Pulver aus, wenn man zu der salzsauren Lösung der titansauren Salze Ammoniak hinzufügt. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verliert sie 1 Molecül Wasser und geht in das Hydroxyd $TiO(OH)_2$ über. Aehnlich der Kieselsäure und Zinnsäure, bildet die Titansäure Polysäuren. In den Alkalien und in starken Säuren lösen sich die Hydroxyde zu Salzen.

Beim Glühen geben die Hydroxyde weisses amorphes Titandioxyd TiO_2, welches auch krystallisirt als Rutil, Brookit und Anatas erhalten werden kann. Im Wasserstoffstrom geglüht, verwandelt es sich in das Oxyd Ti_2O_3. Das Titandioxyd ist in den Säuren fast unlöslich; nur von Fluorwasserstoffsäure wird es zu Titanfluorid gelöst. Beim Schmelzen mit den Alkalien bildet es Titanate.

Gegen starke Säuren verhalten sich die Hydroxyde wie schwache Basen und bilden Salze (z. B. $TiO.SO_4$ — Titansulfat), welche durch Wasser zersetzt werden. Auch die titansauren Salze der Alkalien (TiO_3K_2 — Kaliumtitanat) sind wenig beständig. Andere Titanate finden sich in der Natur, wie z. B. TiO_3Ca, TiO_3Mg und das sogenannte Titaneisen TiO_3Fe.

Mit Stickstoff vermag das Titan verschiedene Verbindungen zu geben. Erhitzt man Titandioxyd in Ammoniakgas, so erhält man ein dunkelviolettes Pulver von der Zusammensetzung TiN_2. Die Verbindung Ti_5CN_4, das sogenannte Stickstoffcyantitan, findet sich zuweilen in kupferrothen, metallglänzenden Würfeln in

der Hochofenschlacke, wenn titanhaltige Eisenerze verschmolzen wurden.

Zirkonium.

Zr = 90.

Das Zirkonium findet sich in der Natur nur sehr selten, meistens in Silicaten und namentlich als Zirkon (Hyacinth) SiO_4Zr. Das freie Zirkonium wird ähnlich wie das Titan abgeschieden und kann als amorphes schwarzes Pulver oder in krystallinischen, metallglänzenden Blättchen erhalten werden, vom specif. Gewicht 4,15. Das Zirkonchlorid $ZrCl_4$ und Zirkonfluorid $ZrFl_4$ sind den entsprechenden Titanverbindungen sehr ähnlich.

Zirkonsäure $Zr(OH)_4$, oder Zirkonhydroxyd, wird durch Ammoniak aus den sauren Lösungen als weisser voluminöser Niederschlag gefällt, welcher beim Glühen Zirkondioxyd ZrO_2 giebt. In Kali- und Natronlauge ist die Zirkonsäure unlöslich; nur beim Schmelzen mit den Alkalien und deren Carbonaten giebt sie zirkonsaure Salze ZrO_3Na_2 und ZrO_4Na_4, welche schon durch Wasser zersetzt werden.

Beim Erwärmen mit Schwefelsäure löst sich das Oxyd und Hydroxyd zu Zirkonsulfat $(SO_4)_2Zr$, welches aus Wasser krystallisirt werden kann.

Thorium.

Th = 231.

Das Thorium kommt nur sehr selten, meistens in Silicaten (Thorit) vor. Das freie Thorium, aus dem Chlorid durch Natrium abgeschieden, bildet ein dunkelgraues Pulver vom specif. Gewicht 7,7, welches an der Luft zu Thordioxyd verbrennt.

Das Thorhydroxyd $Th(OH)_4$ und das Thordioxyd ThO_2 bilden mit den Alkalien keine Salze. In Schwefelsäure lösen sie sich zu Thorsulfat $(SO_4)_2Th$, welches aus Wasser mit 9 Molecülen H_2O krystallisirt.

Bor.

B = 11.

Das Bor wird gewöhnlich zu den Metalloiden gerechnet und steht unter ihnen isolirt da; es bildet gleichsam einen Uebergang von den Metalloiden zu den Metallen. Einerseits, namentlich im freien Zustande, gleicht es dem Kohlenstoff

und Silicium, anderseits nähert es sich den Metallen, speciell dem Beryllium und Aluminium (vgl. das periodische System der Elemente). Gleich den Metallen verbindet es sich nicht mit Wasserstoff, und seine Sauerstoffverbindung B_2O_3, obgleich wesentlich säurebildender Natur, nähert sich solchen unbestimmten Metalloxyden, wie Aluminiumoxyd Al_2O_3. Das Bor ist dreiwerthig und bildet ausschliesslich Verbindungen der Form BX_3.

Das Bor findet sich in der Natur als Borsäure und in Form borsaurer Salze, wie Borax (Natriumsalz), Boracit (Magnesiumsalz). In freiem Zustande kann es amorph und krystallisirt erhalten werden. Die amorphe Modification entsteht beim Glühen von Bortrioxyd mit Natrium bei Luftabschluss: es bilden sich dabei freies Bor und Natriumborat. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser wird letzteres gelöst und es hinterbleibt das Bor, als ein grünlich braunes Pulver, welches an der Luft erhitzt mit starkem Glanz zu Bortrioxyd verbrennt. Durch Salpetersäure und Schwefelsäure wird es zu Borsäure oxydirt. Mit Phosphorsäure geschmolzen macht es Phosphor frei.

Die krystallinische Modification des Bors wird durch Glühen von Bortrioxyd mit Aluminium erhalten. Das durch Aluminium ausgeschiedene Bor löst sich im überschüssigen Aluminium und krystallisirt daraus beim Erkalten; löst man das Aluminium in Salzsäure auf, so hinterbleibt das Bor in glänzenden, durchsichtigen Krystallen vom specif. Gewicht 2,63, die mehr oder weniger gefärbt sind. Ihrem Glanze, Lichtbrechungsvermögen und ihrer Härte nach gleichen die Krystalle ganz dem Diamant. Das krystallinische Bor ist viel beständiger als das amorphe; es oxydirt sich nicht beim Glühen und wird durch Säuren nicht angegriffen. Mit Kalium- und Natriumhydroxyd geschmolzen geben beide Modificationen borsaures Natrium.

Borchlorid BCl_3 bildet sich beim Erhitzen von Bor in Chlorgas und beim Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Bortrioxyd und Kohle (vgl. $SiCl_4$ und Al_2Cl_6):

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO.$$

Es bildet eine farblose Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,35,

welche bei 18° siedet. Die Dampfdichte beträgt 58,7 (H=1), entsprechend der Molecularformel $BCl_3 = 117,5$. Die Flüssigkeit raucht stark an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Borsäure und Chlorwasserstoff:

$$BCl_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HCl.$$

Das Bortrichlorid entsteht ebenfalls durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Bortrioxyd:

$$B_2O_3 + 3PCl_5 = 2BCl_3 + 3POCl_3.$$

Borfluorid BFl_3 ist dem Siliciumfluorid sehr ähnlich und bildet sich nach analogen Methoden, durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Bortrioxyd oder durch Erwärmen eines Gemenges von Bortrioxyd und Fluorcalcium mit Schwefelsäure:

$$B_2O_3 + 3CaFl_2 + 3SO_4H_2 = 3SO_4Ca + 3H_2O + 2BFl_3.$$

Das Borfluorid ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas vom specifischen Gewicht 34 (H = 1), welches unter starkem Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. Es löst sich äussert leicht in Wasser zu einer eigenthümlichen, Fluorborsäure genannten Verbindung, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist*). Beim Stehen der verdünnten Lösung scheidet sich Borsäure aus und bildet sich **Borfluorwasserstoffsäure** BFl_4H ($= BFl_3.FlH$), welche in der Lösung gelöst bleibt:

$$4BFl_3 + 3H_2O = 3BFl_4H + BO_3H_3.$$

Die Reaction ist ganz analog der Bildung von Kieselfluorwasserstoff aus Siliciumfluorid (S. 153). Der Borfluorwasserstoff ist eine einbasische Säure, welche nur in Lösung und in Salzen bekannt ist.

Borsäure $BO_3H_3 = B(OH)_3$ kommt in der Natur im freien Zustande und in Salzen vor. In einigen vulcanischen Gegenden, namentlich in den Marremmen von Toscana, entweichen aus der Erde Wasserdämpfe (Fumarolen und Suffionen), welche geringe Mengen Borsäure enthalten. Diese Dämpfe conden-

*) Nach neueren Untersuchungen existirt die Fluorborsäure nicht.

siren sich in kleinen natürlichen Wasseransammlungen (Lagoni) oder werden in gemauerte Bassins geleitet. Beim Verdunsten und Concentriren der wässerigen Lösung scheidet sich Borsäure aus; dieselbe kommt auch natürlich als Sassolin vor. Zur Darstellung reiner Borsäure fällt man eine heisse Lösung von Borax mit Salzsäure. Aus heisser Lösung scheidet sich die Borsäure in farblosen, glänzenden Schuppen aus; sie löst sich in 25 Theilen Wasser von 14°, oder in 3 Theilen von 100°, Die Lösung zeigt gegen Lackmus eine schwach saure Reaction; Curcumapapier wird nach dem Austrocknen rothbraun gefärbt. Kocht man die Lösung, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen Borsäure. Eine alkoholische Lösung der Borsäure brennt mit grüner Flamme. Durch diese Reactionen kann die Borsäure leicht nachgewiesen werden.

Auf 100° erhitzt verliert die Borsäure 1 Molecül Wasser und geht in die Anhydro- oder Metasäure BO_2H über. Beim Glühen entsteht **Borsäureanhydrid** oder **Bortrioxyd** B_2O_3, welches eine schmelzbare glasartige Masse vom specifischen Gewicht 1,8 bildet, die nur bei sehr hoher Glühhitze etwas flüchtig ist. In Wasser löst sich das Anhydrid zu Borsäure.

Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure, welche durch die meisten anderen Säuren aus ihren Salzen ausgeschieden wird. Beim Schmelzen aber verdrängt sie, in Folge der Schwerflüchtigkeit ihres Anhydrides, die meisten Säuren aus deren Salzen. Weder für $B(OH)_3$ noch für BO_2H sind die entsprechenden Salze bekannt; die gewöhnlichen borsauren Salze, wie der Borax $B_4O_7Na_2$, leiten sich von einer Anhydrosäure — der Tetraborsäure ab, welche durch Zusammentreten von 4 Molecülen der dreibasischen Borsäure entsteht (vgl. Seite 186):

$$4B(OH)_3 - 5H_2O = B_4O_7H_2.$$

Das Nähere über die Borate vgl. beim Borax.

Erhitzt man amorphes Bor in einem Strom von Stickstoff oder Ammoniak, oder glüht man ein Gemenge von Bortrioxyd und Kohle in Stickstoff oder Luft, so bildet sich **Borstickstoff** BN. Es ist das ein weisses amorphes Pulver, welches, in der Flamme erhitzt, mit äusserst intensivem grünlich weissem

Licht leuchtet. Leitet man über dasselbe bei 200° Wasserdämpfe, so bilden sich Borsäure und Ammoniak:

$$BN + 3H_2O = B(OH)_3 + NH_3.$$

Das periodische System der Elemente.

Im Vorhergehenden haben wir vier Gruppen von Elementen und ihre Verbindungen mit Wasserstoff, den Halogenen und Sauerstoff betrachtet. Die bemerkenswerthen Beziehungen der Elemente einer jeden Gruppe, wie auch der verschiedenen Gruppen zu einander, auf welche schon wiederholt hingewiesen wurde, treten noch deutlicher hervor, wenn man dieselben in dem Zusammenhange betrachtet, in welchem sie sich in dem periodischen System der Elemente darstellen. Die Stellung, welche die Elemente in diesem System einnehmen, bestimmt bis zu einem bedeutenden Grade ihren ganzen physikalischen und chemischen Charakter.

Das periodische System beruht auf einer Gruppirung der Elemente nach der Grösse ihres Atomgewichts. Schon seit lange ist man auf die merkwürdigen Gesetzmässigkeiten aufmerksam geworden, welche zwischen den Atomgewichten der analogen Elemente stattfinden, aber erst in letzterer Zeit ist ein alle Elemente umfassendes, auf der Atomgrösse beruhendes System aufgestellt worden. Dasselbe ist in umstehender Tabelle zur Anschauung gebracht.

Ordnet man die Elemente nach steigendem Atomgewicht, so findet man, dass über je 7 Elemente das achte (z. B. Natrium) dem ersten (z. B. Lithium) ähnlich ist. Je 7 Elemente bilden daher eine Reihe oder Periode unähnlicher oder wenig ähnlicher Elemente, welche man heterologe Reihe nennen kann. Noch grösser aber ist die Aehnlichkeit der Elemente über je 14 Glieder oder 2 Reihen, welche somit eine grössere Reihe oder Periode bilden: das Kalium ist ähnlicher dem Rubidium als dem Natrium; das Calcium ähnlicher dem Strontium als dem Magnesium; der Phosphor ähnlicher dem Arsen als dem Vanadin u. s. w. Auf Grund dieser zweifachen Periodicität gruppiren sich die Elemente in 7 analoge Gruppen, von denen jede in zwei Rubriken noch grösserer Aehnlichkeit

Periodisches System der Elemente.

	I. Gruppe.	II. Gruppe.	III. Gruppe.	IV. Gruppe.	V. Gruppe.	VI. Gruppe.	VII. Gruppe.	VIII. Gruppe.
	—	—	—	RH_4	RH_3	RH_2	RH	R_2H
	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4
	H=1	—	—	—	—	—	—	
Reihe 1	Li=7	Be=9	B=11	C=12	N=14	O=16	Fl=19	
» 2	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
» 3	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56 Co=59 Ni=59 Cu=63
» 4	[Cu=63]	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
» 5	Rb=85	Sr=87	(Y=88)	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104 Rh=104 Pd=106 Ag=108
» 6	[Ag=108]	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	I=127	
» 7	Cs=133	Ba=137	(Di=138)	(Ce=140)	—	—	—	— — — —
» 8	—	—	—	—	—	—	—	
» 9	—	—	(Er=178)	(La=180)	Ta=182	W=184	—	Os=195 Ir=197 Pt=198 Au=199
» 10	[Au=199]	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
» 11	—	—	—	Th=231	—	Ur=240	—	

Die wahren Atomgewichte der in () eingeschlossenen Elemente sind noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

zerfällt. So befinden sich in der Gruppe des Berylliums die zwei Rubriken: Calcium, Strontium, Baryum — und Magnesium, Zink, Cadmium; in der Gruppe des Stickstoffs die Rubriken: Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth, — und Vanadin, Niob, Tantal. Die ersten 7 Elemente vom Lithium bis zum Fluor, welche die niedrigsten Atomgewichte besitzen, weichen etwas von den übrigen zu denselben Gruppen gehörenden Elementen ab. Sodann finden sich zwischen je zwei grossen Perioden noch je 4 Elemente mit nahem Atomgewicht und ähnlichem Charakter, welche in gewisser Beziehung einen Uebergang von den Elementen der Gruppe VII zu denen der Gruppe I und II bilden. Dieselben sind in der Colonne VIII verzeichnet; ihre letzten Glieder, Kupfer, Silber und Gold sind ebenfalls in der Gruppe I eingetragen. Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich deutlich, dass im Ganzen die *Eigenschaften der Elemente eine periodische Function ihrer Atomgewichte* sind; ähnliche Eigenschaften kehren wieder, wenn das Atomgewicht um eine gewisse Grösse zunimmt. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass die in der gegebenen Tabelle ausgedrückte Classification noch nicht zum Abschluss gelangt ist. Die Atomgewichte mancher Elemente sind noch nicht mit Sicherheit festgestellt; es werden daher noch manche Veränderungen vorzunehmen sein, vielleicht auch die Beziehungen in einer ganz andern Form dargestellt werden müssen. Aber auch jetzt kommen in der gegebenen Taballe so viele Verallgemeinerungen zum Ausdruck und giebt dieselbe ein so anschauliches Bild von dem Gesammtverhalten der Elemente, dass dem periodischen System, als einem wichtigen Hülfsmittel zur Erfassung der früher zusammenhangslosen Thatsachen, nicht länger die Aufnahme in chemische Lehrbücher verweigert werden kann. Wir werden in der Folge, bei den Metallen, mehrfach auf diese Verhältnisse näher eingehen und beschränken uns hier auf die Hervorhebung des Zusammenhanges, welcher zwischen der Quantivalenz der Elemente und der Periodicität der Atomgewichte stattfindet.

Zur Aufstellung der gegebenen Tabelle mussten einige gewöhnlich angenommene, aber nicht sicher festgestellte Atomgewichte mehr oder weniger abgeändert werden. So ist das Atomgewicht des Indiums = 113 (früher 75,8), das des Urans = 240 (früher 120) gesetzt.

Das neue Atomgewicht des Indiums ist durch die Bestimmung seiner specifischen Wärme jetzt bewiesen; dasjenige des Urans sehr wahrscheinlich gemacht. Geringere Veränderungen haben erlitten das Tellur = 125 (früher 128), das Osmium = 195 (früher 198,6), das Gold = 199 (früher 197). Die neuen Atomgewichte für Yttrium = 88 (statt 61,7), Didym = 138 (statt 95), Erbium = 178 (statt 112,6), Cer = 140 (statt 92), Lanthan = 180 (statt 90) sind nur vorläufige, da diese selten vorkommenden Elemente nur sehr ungenügend untersucht sind; auch die alten Atomgewichte beruhen auf keiner sichern Grundlage. Während somit früher die Atomgewichtsgrössen regellos und gleichsam zufällige zu sein schienen, bietet das periodische Gesetz eine Controlle der angenommenen Grössen und damit Anregung zu neuen Untersuchungen.

Sehr anschaulich stellt sich im periodischen System das Verhältniss der Metalloide zu den Metallen dar. In der Gruppe I der Tabelle finden sich die positivsten, die stärksten Basen bildenden Metalle (Li, Na, K, Rb, Cs), in der Gruppe VII die entschiedensten Metalloide (Fl, Cl, Br, J). Bei den dazwischen liegenden Gruppen schwächt sich der metallische, resp. der metalloide Charakter allmählig ab. Die in der Tabelle gezogene punktirte Linie bezeichnet die ungefähre Grenze zwischen Metallen und Metalloiden. Es findet daher der im Gesammtcharakter der Metalle und Metalloide liegende Gegensatz, wie auch ihr allmähliger Uebergang den entsprechenden Ausdruck. In jeder analogen Gruppe finden sich ferner je zwei Rubriken von mehr oder weniger ausgesprochenem metallischem resp. metalloiden Charakter. Der mehr metalloiden Rubrik P, As, Sb, entspricht die mehr metallische Rubrik V, Mb, Ta; der mehr metalloiden Rubrik S, Se, Te die mehr metallische Rubrik Cr, Mo, W, U. Von diesen weniger metalloiden Elementen bilden die in der Colonne VIII verzeichneten Elemente den Uebergang zu den weniger basischen Elementen Zn, Cd, Hg der Grupe II.

Die sich aus dem periodischen Gesetz nothwendig ergebende Grundableitung ist die, dass die verschiedenen elementaren Atome Aggregate oder Condensationen ein und derselben Urmaterie sind — ein der erkannten Einheit aller Kräfte nothwendig correlatives Postulat. Nur dann wird es verständlich, dass die Eigenschaften der Elemente Functionen des Atomgewichtes sind. Dass diese Urmaterie nicht wie es angenommen wurde (Hypothese von Prout) der Wasserstoff ist, folgt daraus, dass die Atomgewichte der Elemente nicht Multipla desjenigen des Wasserstoffs sind; es ergiebt sich dies aus den von Stas mit ausserordentlicher Genauigkeit für einige Elemente ausgeführten Bestimmungen. Diese Atomgewichte sind auf Wasserstoff = 1 bezogen folgende:

Sauerstoff	O	=	15,960
Chlor	Cl	=	35,368
Brom	Br	=	79,750
Jod	J	=	126,533
Silber	Ag	=	107,660
Kalium	K	=	39,040
Natrium	Ma	=	22,980

Die gewöhnlich und auch in diesem Lehrbuche angenommenen Atomgewichte sind nur abgerundete, wie das für gewöhnliche Zwecke ausreichend ist. Wenn für alle Elemente die Atomgewichte mit gleicher Genauigkeit festgestellt sein werden, wird es möglich sein, der Betrachtung der Natur der periodischen Function näher zu treten.

Die Gruppe I der Tabelle umfasst die einwerthigen Metalle, die Gruppe II die zweiwerthigen. In der Gruppe III findet sich das dreiwerthige Metalloid Bor (welches indessen keine H-Verbindungen giebt) und die dreiwerthigen Metalle Al, Jn, Tl. In der vierwerthigen Gruppe des Kohlenstoffs erreicht die Quantivalenz ihr Maximum; von da nimmt die Werthigkeit mit Erhöhung des Atomgewichtes stufenweise ab: die Gruppe des Stickstoffs ist dreiwerthig, die Gruppe des Sauerstoffs zweiwerthig, die Gruppe der Halogene einwerthig. Diese Werthigkeit leitet sich aus den höchsten Wasserstoffverbindungen*), oder wo letztere nicht existiren, wie für das Bor und die Metalle, aus den Halogenverbindungen ab:

I	II	III	IV	III	II	I
			CH_4	NH_3	OH_2	FlH
$LiCl$	$BeCl_2$	BCl_3	CCl_4	NCl_3	OCl_2	Fl_2
$NaCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$	PCl_3	SCl_2	Cl_2

Die Elemente der 4 ersten Gruppen vermögen mit den Halogenen keine höheren Verbindungen zu geben. Dagegen

*) Die Metalloide und viele Metalle bilden mit den einwerthigen Kohlenwasserstoffgruppen: CH_3, C_2H_5, C_3H_7 etc., Verbindungen, welche in vielen Beziehungen den Wasserstoffverbindungen ähnlich sind. In diesen Verbindungen, welche als sog. metallorganische in der organischen Chemie abgehandelt werden, äussert sich dieselbe Werthigkeit der Elemente wie in den Verbindungen mit Wasserstoff: $\overset{II}{Zn}(CH_3)_2$, $\overset{III}{Al}(CH_3)_3$.

können, wie wir gesehen haben, die höhern Analogen des Stickstoffs sich auch mit einer grössern Anzahl von Halogenatomen verbinden, z. B. PCl_5, SCl_4, JB_5 (vgl. S. 165). Die höhere Werthigkeit dieser Elemente äussert sich deutlicher in den mehr beständigen Sauerstoffverbindungen. Stellen wir die höchsten Oxyde der 7 Gruppen, welche Salze zu bilden vermögen (die salzbildenden Oxyde), zusammen, so erhalten wir folgende Reihe:

$$\overset{I}{Li_2O} \quad \overset{II}{BeO} \quad \overset{III}{B_2O_3} \quad \overset{IV}{CO_2} \quad \overset{V}{N_2O_5} \quad \overset{VI}{SO_3} \quad \overset{VII}{J_2O_7}.$$

Die Elemente der vier ersten Gruppen zeigen mithin in ihren Sauerstoffverbindungen dieselbe Werthigkeit, wie in den Verbindungen mit Wasserstoff (oder mit Kohlenwasserstoffradicalen) und den Halogenen; in den drei letzten Reihen dagegen zeigt sich ein stetiges Anwachsen der Werthigkeit zum Sauerstoff. Ausser diesen höchsten Oxyden, welche sich durch die grössere Beständigkeit auszeichnen, bilden die Elemente der drei letzten Gruppen noch niedrigere Oxyde, indem sie auf solche Weise zur Wasserstoffwerthigkeit zurückkehren:

III P_2O_3	IV SO_2	V J_2O_5
	II SCl_2	III Cl_2O_3
		I Cl_2O
PH_3	SH_2	ClH.

Ganz analog den Oxyden sind die Hydroxylverbindungen (oder Hydrate) der Elemente der 7 Gruppen constituirt. Wir haben unter ihnen folgende Grenzreihe, als Ausdruck der Maximalvalenz (vgl. Seite 166):

$$\overset{I}{Na(OH)} \quad \overset{II}{Mg(OH)_2} \quad \overset{III}{Al(OH)_3} \quad \overset{IV}{Si(OH)_4}$$
$$\overset{V}{P(OH)_5} \quad \overset{VI}{S(OH)_6} \quad \overset{VII}{Cl(OH)_7}.$$

Die Hydroxylverbindungen der Elemente der 4 ersten Gruppen existiren im freien Zustande, mit Ausnahme derjenigen des Kohlenstoffs ($C(OH)_4$), welche nur in einigen Derivaten vorkommt. Der stark basische Charakter der Hydrate der Gruppe I (NaOH) schwächt sich stufenweise in den fol-

genden Gruppen ab bis zu dem schwach basischen Hydrate $Al(OH)_3$. Die Hydrate der drei letzten Gruppen haben saure Natur und sind meist unbeständig oder nicht bekannt. Indem sie 1, resp. 2 und 3 Molecüle Wasser ausscheiden, gehen sie in die gewöhnlichen höchsten Säuren über:

V	IV	VII
$PO(OH)_3$	$SO_2(OH)_2$	ClO_3OH
Phosphorsäure	Schwefelsäure	Ueberchlorsäure.

Aehnlich verhalten sich die nicht gesättigten Hydroxyde:

III	IV	V
$P(OH)_3$	$S(OH)_4$	$Cl(OH)_5$
	II	III
	$S(OH)_2$	$Cl(OH)_3$
		I
		$Cl(OH)$.

Von dem Hydrate $S(OH)_4$ leitet sich die schweflige Säure $SO(OH)_2$ (vgl. Seite 178) ab; von dem Hydrate $Cl(OH)_5$ die Chlorsäure $ClO_2.OH$, von dem Hydrate $Cl(OH)_3$ die chlorige Säure $ClO.OH$. Die Hydrate $P(OH)_3$, $S(OH)_2$ und $ClOH$ sind sehr unbeständig und scheinen die beiden erstern sich leicht umzulagern in $H_2PO.OH$ und $HSO.OH$ (vgl. Seite 181 und 206).

Aus den höchsten Hydroxylverbindungen lassen sich in vielen Fällen die Verbindungen mit Krystallwasser und die gewöhnlichen Hydrate der Säuren erklären. So entspricht das zweite Hydrat der Schwefelsäure (Seite 182) $SO_4H_2 + 2H_2O$ der Formel $S(OH)_6$ und das erste krystallinische Hydrat $SO_4H_2 + H_2O$ der Formel $SO(OH)_4$; das Hydrat $NO_3H + H_2O$ entspricht der Formel $NO(OH)_3$; das Hydrat $ClO_4H + 2H_2O$ der Formel $ClO(OH)_5$. Diese Hydrate, welche als mehrbasische Säuren aufzufassen sind, bilden in der Mehrzahl der Fälle keine entsprechenden Salze, da die saure Natur der Hydroxylgruppen zu schwach ist, als dass ihr Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden könnte, (so existirt nicht das normale Salz $C(ONa)_4$). In einigen Fällen jedoch sind solche Salze bekannt. So leiten sich die mehrbasischen Salze der Ueberjodsäure, die sog. Hyperjodate (vgl. Natrium), wie $JO(OAg)_5$, $JO_2(OAg_3)_3$ augenscheinlich von dem Grenzhydrate $J(OH)_7$ ab. Auch der Krystallwassergehalt vieler Salze lässt sich aus diesen höheren Hydroxylverbindungen ableiten, indem man annimmt, dass nur ein Theil des Wasserstoffs durch Metalle ersetzt ist. Es sind das sehr interessante Verallgemeinerungen, welche indessen noch wenig Beachtung gefunden haben.

Wir sehen somit, dass die Verhältnisse der Quantivalenz der Elemente in dem periodischen System ihren vollen Ausdruck finden und durch dasselbe geregelt werden, und müssen daraus schliessen, dass in der That die Werthigkeit nicht nur eine den Elementen an und für sich zukommende Eigenschaft ist, sondern auch beeinflusst wird durch die Natur der sich bindenden Elemente: die Wasserstoffwerthigkeit ist eine constante, dagegen ist die Werthigkeit zum Sauerstoff und den Halogenen eine nach bestimmten Regeln wechselnde.

Die Metalle.

Obgleich es keine strenge Grenze zwischen Metallen und Metalloiden giebt, so bilden diese beiden Körperclassen in ihrem Gesammtverhalten doch einen deutlichen Gegensatz, wie das in dem periodischen System der Elemente zum Ausdruck kommt. In physikalischer Beziehung bestimmt sich der Charakter der Metalle durch das äussere Aussehen und durch die Leitungsfähigkeit für Wärme und Electricität. In chemischer Beziehung äussert er sich hauptsächlich in der Basicität der Sauerstoffverbindungen; jedoch sehen wir, dass mit Zunahme der Zahl der zuaddirten Sauerstoffatome der basische Charakter sich stufenweise abschwächt und in einen säurebildenden übergeht.

Physikalische Eigenschaften der Metalle.

Mit Ausnahme des Quecksilbers sind alle Metalle bei gewöhnlicher Temperatur feste, wenig flüchtige Körper. Sie sind undurchsichtig und nur einige, wie das Gold, lassen, in dünne Blättchen ausgeschlagen, das Licht etwas durchscheinen. In zusammenhängender Masse zeigen sie Metallglanz und besitzen meistens eine weissgraue Farbe; nur Gold und Kupfer sind lebhaft gefärbt. Die meisten krystallisiren in Formen des regulären Systems; einige, wie Antimon und Wismuth,

krystallisiren hexagonal und nur das Zinn ist quadratisch. Das specifische Gewicht der Metalle ist sehr verschieden und variirt von 0,59 bis 21,8, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Iridium	21,8	Zinn	7,1
Platin	21,5	Chrom	5,9
Gold	19,3	Aluminium	2,56
Quecksilber	13,59	Magnesium	1,75
Blei	11,3	Natrium	0,97
Silber	10,5	Kalium	0,86
Kupfer	8,9	Lithium	0,59.

Im Allgemeinen nimmt das specifische Gewicht mit dem Atomgewicht zu. Der Quotient aus dem Atomgewicht A und dem specifischen Gewicht d $\left(\frac{A}{d}\right)$ wird specifisches Volumen oder Atomvolumen genannt; es sind das die relativen Räume, welche die Körper im festen Zustande erfüllen. Die Atomvolume stellen sich deutlich als eine periodische Function der Atomgewichte dar. Die Metalle, deren specif. Gewicht weniger als 5 beträgt, werden leichte, die übrigen schwere genannt. Die ersteren besitzen im Allgemeinen eine grössere chemische Energie, oxydiren sich daher leichter und bilden stark basische Oxyde; ihre Verbindungen sind meistens leicht löslich. Die Schwermetalle besitzen ein im Ganzen abweichendes Verhalten. Sie sind weniger energisch, weniger basisch und geben unlösliche Sauerstoff- und Schwefelverbindungen; ihre natürlich vorkommenden Verbindungen besitzen meistens Metallglanz und werden Erze genannt.

Die meisten Metalle sind sehr geschmeidig und zähe, und können daher in dünne Platten und Blättchen ausgeschlagen und in Drähte ausgezogen werden; am geschmeidigsten sind Gold und Silber. Nur wenige, wie Antimon, Wismuth und Zinn, welche einen zugleich metalloiden Charakter haben, sind spröde und lassen sich pulvern.

Durch Wärme können alle Metalle geschmolzen werden, obgleich einige nur in der hohen Temperatur des Knallgasgebläses. Quecksilber schmilzt schon bei — 40°, alle übrigen höher:

Rubidium	+ 38,°5	Silber	1000°
Kalium	62°	Gold	1250°
Natrium	95°	Gusseisen	1250°
Zinn	228°	Schmiedeisen	1500°
Blei	334°	Platin	2000°
Zink	423°	Iridium	2500°

Specifische Wärme. Atomwärme.

Unter allen physikalischen Eigenschaften der Metalle ist in chemischer Beziehung ihre Wärmecapacität am wichtigsten, da dieselbe zur Bestimmung der Atomgewichte dienen kann. Um ein und dieselbe Gewichtsmenge der verschiedenen Metalle oder Körper überhaupt auf ein und dieselbe Temperatur zu erwärmen, bedarf es einer sehr verschiedenen Wärmemenge. Es geht dies deutlich aus folgenden Versuchen hervor. Fügen wir zu 1 Kilogramm Wasser von 0° 1 Kilo Wasser von 100°, so beträgt die Temperatur des erhaltenen Gemenges von 2 Kilo Wasser 50°. Bringt man aber zu 1 Kilo Wasser von 0° 1 Kilo Quecksilber von 100°, so beträgt nach der Wärmeausgleichung die Temperatur des Wassers und Quecksilbers nur + 1°,7. Es folgt daraus, dass die in 1 Kilo Wasser von 100° enthaltene Wärmemenge sich zu der in 1 Kilo Quecksilber enthaltenen wie 50 : 1,7 verhält, d. h. Wasser enthält 30 mal mehr Wärme als Quecksilber. Diese verschiedene Wärmecapacität der Körper nennt man **specifische Wärme**. Von allen Körpern (mit Ausnahme des Wasserstoffs) besitzt das Wasser die grösste specif. Wärme; man nimmt daher seine Wärmemenge als Vergleichungseinheit an. Die specif. Wärme des flüssigen Quecksilbers beträgt daher $^1/_{30} = 0{,}0333$.

Vergleicht man die auf diese Weise gefundenen specifischen Wärmen der festen Elemente mit ihren Atomgewichten, so findet man, dass dieselben letzteren umgekehrt proportional sind, und dass daher das Product aus der specif. Wärme und dem Atomgewicht für alle festen Elemente (mit Ausnahme weniger) eine constante Grösse ist. Diese Thatsache wurde zuerst von **Dulong** und **Petit** aufgefunden (1820) und in dem Gesetze formulirt: **Die festen Elemente besitzen dieselbe Atomwärme.** In nachstehender Tabelle sind die bis jetzt bestimmten specifischen Wärmen der Elemente in festem

Zustande aufgeführt, und bezeichnet W die specif. Wärme, A das Atomgewicht und das Product W × A die Atomwärme.

Elemente.		W.	A.	W × A.
Lithium	Li	0,9408	7	6,62
Bor krystal.	B	0,230	9	2,51
Holzkohle	C	0,241	12	2,89
Graphit	C	0,196	12	2,35
Diamant	C	0,178	12	1,78
Natrium	Na	0,293	23	6,76
Magnesium	Mg	0,249	24	6,00
Aluminium	Al	0,214	27,4	5,85
Silicium	Si	0,177	28	5,04
Phosphor	P	0,174	31	5,39
Schwefel	S	0,177	32	5,68
Kalium	K	0,166	39	6,48
Mangan	Mn	0,121	55	6,56
Eisen	Fe	0,113	56	6,38
Kobalt	Co	0,106	59	6,24
Nickel	Ni	0,107	59	6,32
Kupfer	Cu	0,0952	63,4	6,05
Zink	Zn	0,0955	65	6,21
Arsen	As	0,0814	75	6,10
Selen krystal.	Se	0,0762	79	6,06
Brom fest	Br	0,0843	80	6,74
Molybden	Mo	0,0722	96	6,93
Ruthenium	Ru	0,0611	104	6,36
Rodium	Ro	0,0580	104,4	6,06
Palladium	Pd	0,0593	106,5	6,31
Silber	Ag	0,0570	108	6,15
Cadmium	Cd	0,0567	112	6,35
Indium	In	0,0569	113	6,46
Zinn	Sn	0,0562	118	6,63
Antimon	Sb	0,0508	122	6,20
Tellur	Te	0,0470	128	6,03
Jod	J	0,0541	127	6,86
Wolfram	W	0,0334	184	6,15
Osmium	Os	0,0311	199	6,20
Iridium	Ir	0,0326	197	6,45
Platin	Pt	0,0324	198	6,40
Gold	Au	0,0324	197	6,38
Quecksilber fest	Hg	0,0319	200	6,38
Thallium	Tl	0,0336	204	6,85
Blei	Pb	0,0314	207	6,50

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Atomwärme der Metalle zwischen 5,9 und 6,8 schwankt und im Mittel 6,4 beträgt. Unter den Metalloiden haben dieselbe mittlere Atomwärme Brom, Jod, Selen, Tellur, Arsenik; eine etwas geringere Schwefel (5,63), Phosphor (5,39) und Silicium (5,04); nur Bor (2,51) und Kohlenstoff (1,78 — 2,89)*) weichen bedeutend ab. Es ist bemerkenswerth, dass die Abweichungen nur bei den Metalloiden mit kleinem Atomgewicht stattfinden, namentlich bei den Metalloiden der ersten Reihe des periodischen Systems der Elemente, welche auch in anderen Beziehungen von den höheren Analogen abweichen.

Aus der nahen Uebereinstimmung der gefundenen Atomwärme der Metalle mit der mittleren, ergiebt sich zweifellos das Stattfinden einer Gesetzmässigkeit und müssen wir schliessen, dass die geringen Abweichungen, abgesehen von der Ungenauigkeit der Beobachtungen, durch secundäre Ursachen bedingt werden. Es kann daher die specifische Wärme zur Ableitung des Atomgewichtes der Metalle dienen; *das Atomgewicht ist gleich der constanten Grösse 6,4 dividirt durch die gefundene specifische Wärme:*

$$A = \frac{6,4}{W}$$

Die aus der specifischen Wärme abgeleiteten Atomgewichte — die sog. thermischen Atomgewichte — der Metalle stimmen in allen Fällen mit den aus der Dampfdichte der freien Elemente oder deren flüchtigen Verbindungen erschlossenen nahezu überein. In den Fällen, wo für ein Element keine flüchtigen Verbindungen bekannt sind, dient daher die specifische Wärme als das einzige sichere Mittel, das wirkliche Atomgewicht festzustellen — wie aus folgendem Beispiel ersichtlich. Durch die Analyse ist für das Indium

*) Wie beim Kohlenstoff ersichtlich, besitzen die verschiedenen Modificationen der Metalloide verschiedene specif. Wärmen. Auch bei den Metallen wird dieselbe durch physikalische Unterschiede beeinflusst; daher wohl die Abweichungen der gefundenen Atomwärme von der mittleren. Nach neueren Untersuchungen nimmt die specif. Wärme mit der Temperatur zu und ist dieselbe für den Kohlenstoff bei 200° dreimal so gross.

mit grosser Genauigkeit das Aequivalentgewicht 37,8 (InCl) festgestellt; es bleibt aber unbekannt, ob dem Atomgewicht nicht die doppelte oder dreifache Grösse zukommt. Die specif. Wärme des Indiums ist = 0,0569 gefunden worden, woraus sich das Atomgewicht $\frac{6,4}{0,0569} = 112,5$ ableitet, — eine Zahl, welche dem verdreifachten Aequivalentgewicht des Indiums 113,4 (= 37,8 × 3) sehr nahe kommt. Es folgt hieraus, dass das wahre Atomgewicht des Indiums 113,4 beträgt und dass das Indium dreiwerthig ($InCl_3$) ist.

In ihren festen Verbindungen behalten die Elemente die ihnen im freien festen Zustande zukommende specif. Wärme bei, die Molecularwärme ist daher gleich der Summe der Atomwärmen der die Molecüle constituirenden Elemente — Gesetz von Neumann und H. Kopp. Es kann daher die Atomwärme der nicht im starren Zustande bekannten Elemente aus der Molecularwärme ihrer Verbindungen abgeleitet werden. Man findet so folgende Atomwärmen: für Stickstoff 6,4, für Chlor 6,4, für Sauerstoff 4, für Fluor 5, für Wasserstoff 2,3.

Im freien gasförmigen Zustande besitzen die Elemente meist eine geringere Atomwärme, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich:

	A.	W.*)	A × W.
Sauerstoff	16	0,1550	2,48
Wasserstoff	1	2,4050	2,40
Stickstoff	14	0,1724	2,41
Chlor	35,5	0,1210	4,29

* Bei constantem Volum.

Chemische Eigenschaften der Metalle.

Die Metalle vereinigen sich im Allgemeinen leicht mit den Metalloiden und bilden mit ihnen wohl charakterisirte Verbindungen, deren Eigenschaften wesentlich von denen der sie componirenden Elemente verschieden sind. Je grösser die chemische Differenz zweier Körper (Metalle und Metalloide, Basen und Säuren), um so energischer ist im Allgemeinen

ihr Vereinigungsbestreben und um so verschiedener und beständiger die resultirenden Producte. Wie wir gesehen, bilden die analogen Metalloide (der Gruppe des Chlors, der Gruppe des Schwefels) untereinander wenig charakterisirte Verbindungen. Aehnlich bilden auch die Metalle beim Zusammenschmelzen derselben unbestimmte metallähnliche Verbindungen, die Legirungen genannt werden.

Die Legirungen sind für den festen Zustand wesentlich dasselbe, was die Lösungen für den flüssigen. Lösungen und Legirungen bilden den Uebergang von den mechanischen Gemengen zu den wahren chemischen Verbindungen. In beiden Fällen besitzen die Bestandtheile nur eine geringe Affinität zu einander, und vereinigen sich daher in fast allen Verhältnissen zu den sog. unbestimmten Verbindungen (vgl. S. 72). Wir wissen jedoch, dass in den Lösungen häufig bestimmte Verbindungen präexistiren; so befindet sich in einer wässerigen Lösung der Schwefelsäure das Hydrat $SO_4H_2.2H_2O$, in wässeriger Salpetersäure das Hydrat $NO_3H.H_2O$. Auch in den Lösungen der Salze, die mit Krystallwasser krystallisiren, präexistiren bei bestimmten Temperaturen bestimmte Verbindungen mit Wasser (so z. B. $SO_4Na_2.10H_2O$, $CoCl_2.6H_2O$). Aehnlich scheinen sich auch die Legirungen zu verhalten; häufig scheiden sie nach dem Schmelzen Krystalle aus, welche Verbindungen nach atomistischen Verhältnissen darstellen. So bilden Antimon und Zinn eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung Sb_2Zn_3. Die Krystallform wird stets durch bestimmte chemische Verbindungen bedingt. Dieser zweifache Charakter der Legirungen äussert sich auch in ihren Eigenschaften. In vielen Beziehungen zeigen sie das mittlere Verhalten der Metalle, aus welchen sie bestehen. Indem man die verschiedenen Metalle combinirt, kann man Legirungen mit den gewünschten Eigenschaften erhalten; es beruht hierauf die technische Anwendung der Legirungen. So kann man dem Gold und Silber, welche in reinem Zustande sehr weich sind, eine grössere Härte geben, wenn man sie mit Kupfer legirt, und das Kupfer kann wiederum durch Beischmelzung von Zink härter gemacht werden. In anderen Eigenschaften der Legirungen äussert sich dagegen schon der Charakter einer chemischen

Verbindung. So ist ihre Schmelztemperatur gewöhnlich nicht die mittlere der sie constituirenden Metalle, sondern liegt stets niedriger. Eine Legirung von 8 Theilen Blei, 15 Theilen Wismuth, 4 Theilen Zinn und 3 Theilen Cadmium schmilzt schon bei 65°, obgleich jedes dieser Metalle einzeln höher als 200° schmilzt.

Quecksilber vermag fast alle Metalle aufzulösen und bildet mit ihnen Amalgame genannte Legirungen, welche meist krystallisationsfähig sind. Mit dem Wasserstoff, welcher in chemischer Beziehung einen durchaus Metall-ähnlichen Charakter besitzt, können die meisten Metalle, vielleicht seiner Flüchtigkeit wegen, sich nicht vereinigen. Nur das Palladium vermag mit ihm eine Legirung zu bilden (Pd_2H), und das Kupfer giebt eine pulverförmige Verbindung CuH. Dass das Antimon mit Wasserstoff eine gasförmige Verbindung bildet (SbH_3) beruht auf seinem ausgesprochen metalloiden Charakter. Die Fähigkeit einzelner Metalle, der Platin- und Eisengruppe, Wasserstoff in der Rothgluth durchzulassen, beruht wahrscheinlich auch auf einer chemischen Anziehung; der Wasserstoff wird zuerst gelöst und dann auf der anderen Seite abgedunstet. Nach neuern Untersuchungen von Debray absorbiren auch Natrium und Kalium bei 300°—400° Wasserstoff und geben die Verbindungen K_2H und Na_2H.

Halogenverbindungen. Die Metalle vereinigen sich direct mit den Halogenen zu salzartigen Verbindungen, welche durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt werden, und meist sehr beständig sind; dagegen werden die Halogenverbindungen der Metalloide (mit Ausnahme der des Kohlenstoffs) durch Wasser leicht zerlegt. Anderseits bilden sich diese Verbindungen durch Einwirkung der Haloidsäuren auf die freien Metalle und deren Oxyde, Hydroxyde und Carbonate, wodurch sie sich deutlich als Salze der Haloidsäuren charakterisiren. Ein drittes, dem ersten im Wesentlichen analoges Verfahren zur Darstellung der Chloride und Bromide, beruht auf der gleichzeitigen Einwirkung von Kohle und Chlor oder Brom auf die Oxyde (vgl. Chloraluminium und Chlorsilicium).

Entsprechend der verschiedenen Werthigkeit der Metalle existiren folgende Verbindungsformen der Halogenverbindungen:

I	II	III	IV	V	VI
KCl	$ZnCl_2$	$JnCl_3$	$SnCl_4$	$TaCl_5$	WCl_6.

Noch deutlicher spricht sich die höhere Werthigkeit der Metalle in den mehr beständigen Sauerstoffverbindungen aus.

O x y d e u n d H y d r o x y d e. Die Affinität der Metalle zum Sauerstoff ist sehr verschieden. Einige Metalle oxydiren sich in feuchter Luft und zersetzen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es sind das die sog. Alkali- und Erdalkali-Metalle (der Gruppe des Kaliums und des Calciums). Ihre Oxyde lösen sich leicht in Wasser und bilden stark basische Hydroxyde oder Hydrate (KOH, $Ca(OH)_2$), welche durch Glühen meist nicht zersetzt werden. Andere Metalle (die sogenanntnn Schwermetalle) oxydiren sich und zersetzen Wasser nur bei höherer Temperatur; ihre Oxyde sind in Wasser unlöslich, geben meist keine Hydrate, da letztere beim Erhitzen leicht in die Oxyde (Anhydride) und Wasser zerfallen:

$$Zn(OH)_2 = ZnO + H_2O.$$

Sie sind weniger basischer Natur, und zeigen ihre löslichen Salze meist saure Reaction. Einige Metalle endlich, wie Gold und Platin (die E d e l m e t a l l e), vermögen sich nicht direct mit Sauerstoff zu vereinigen. Ihre auf anderem Wege erhaltenen Oxyde zersetzen sich beim Erhitzen leicht in Metall und Sauerstoff. Die allgemeine Methode zur Darstellung der unlöslichen Oxyde und Hydroxyde der Schwermetalle beruht auf der Fällung der Lösungen ihrer Salze durch alkalische Basen:

$$\overset{II}{SO_4Cu} + 2KOH = SO_4K_2 + \overset{II}{Cu}(OH)_2$$

Die verschiedene Werthigkeit der Metalle äussert sich am deutlichsten in ihren salzbildenden Sauerstoffverbindungen. Entsprechend den 8 Gruppen des periodischen Systems der Elemente haben wir folgende acht Formen oder Typen der höchsten salzbildenden Oxyde (vgl. Seite 242):

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
K_2O	MgO	Al_2O_3	SnO_2	Bi_2O_5	CrO_3	(Mn_2O_7)	OsO_4.

Ihnen entsprechen die Hydroxyde:

I	II	III	IV	V	VI	VII
KOH	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	$Sn(OH)_4$	$Bi(OH)_5$	$Cr(OH)_6$	$Mn(OH)_7$.

Die Oxyde und Hydroxyde der beiden ersten Formen haben einen stark basischen Charakter und geben Salze nur mit Säuren. In den Oxyden und Hydraten der beiden folgenden Formen zeigt sich neben dem vorherrschend basischen Charakter schon ein säureartiger. Sie lösen sich daher in den Alkalien und vermögen mit den Basen salzartige Verbindungen zu bilden, in welchen der Wasserstoff durch Metalle vertreten ist, z. B. $Al(ONa)_3$. Diese höheren (normalen) Hydrate sind wenig beständig, scheiden Wasser aus und gehen in Metahydrate über, welche den sauren Charakter beibehalten. So leitet sich vom Hydrat $Al(OH)_3$ das Hydrat AlO.OH, welches salzartige Verbindungen bildet, z. B. AlO.OK; vom Hydrate $Sn(OH)_4$ derivirt die Zinnsäure $SnO(OH)_2$ und deren Salze, wie SnO_3K_2. Die Oxyde der drei letzten Gruppen endlich sind nur säurebildender Natur und geben Salze nur mit Basen. Ihre entsprechenden höchsten Hydroxyde sind sehr unbeständig oder existiren nicht; indem sie 1, 2 und 3 Molecüle Wasser ausscheiden bilden sie die gewöhnlichen Säuren (vgl. Seite 243):

	V	VI	VII
	BiO_3H	CrO_4H_2	MnO_4H
	Wismuthsäure	Chromsäure	Uebermangansäure
entsprechend:	NO_3H	SO_4H_2	ClO_4H
	Salpetersäure	Schwefelsäure	Ueberchlorsäure.

Aehnlich den Metalloiden bilden die Metalle der 4 letzten Reihen niedrere Oxyde und Hydrate (vgl. Seite 243), in welchen sie eine niedrigere Werthigkeit äussern:

$$\overset{II}{Sn}(OH)_2 \quad \overset{III}{Bi}(OH)_3 \quad \overset{IV}{Mo}(OH)_4 \quad \overset{II}{Mn}(OH)_2.$$

Diese niederen Oxydationsformen besitzen schon einen basischen Charakter, und zwar einen um so ausgesprocheneren, je weiter sie von der Grenzform entfernt sind. Sie gleichen in ihrem Verhalten durchaus den entsprechenden Verbindungsformen der Metalle der drei ersten Gruppen.

Wir sehen somit, dass die Metalle der 4 letzten Gruppen, ähnlich den Metalloiden, in ihren Verbindungen mit Sauerstoff (und den Halogenen) eine wechselnde Werthigkeit zeigen. Es scheinen jedoch bei den Metallen die Verhältnisse complicirter zu sein, als bei den Metalloiden, bei welchen die Werthigkeit fast stets nur um eine paare Zahl sich ändert. Hierbei muss jedoch in Betracht gezogen werden, dass wir wegen der Nichtflüchtigkeit der meisten Metallverbindungen, kein sicheres Mittel besitzen, die wahre Moleculargrösse derselben festzustellen; es erscheint wahrscheinlich, dass die Mehrzahl der scheinbaren Anomalien sich aus einer kettenförmigen Bindung gleichartiger Metallatome (ähnlich wie bei dem Kohlenstoff) werden erklären lassen (vgl. Kupfer und Quecksilber).

Die Metalle der zwei ersten Gruppen vermögen höhere Sauerstoffverbindungen zu geben, welche *Superoxyde* genannt werden z. B. Na_2O_2, BaO_2. Dieselben können keine entsprechenden Salze bilden und verlieren leicht ein Atom Sauerstoff. Bei der Einwirkung verdünnter Säuren bildet sich Wasserstoffhyperoxyd:

$$BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2.$$

Auf Grund dieser Reaction ist es sehr wahrscheinlich, dass in den Hyperoxyden, ähnlich wie im Wasserstoffhyperoxyd, die Sauerstoffatome kettenförmig gebunden sind:

$$\begin{matrix} Na—O\diagdown \\ Na—O\diagup \end{matrix} \qquad \overset{II}{Ba}\begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}$$

Bei der Einwirkung conc. starker Säuren geben die Hyperoxyde unter Entwickelung von Sauerstoff Salze der niedrigeren Oxyde; beim Erhitzen mit Salzsäure entwickeln sie Chlor:

$$BaO_2 + 4HCl = BaCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Gewöhnlich nennt man auch Hyperoxyde alle höheren Oxyde, welche keine Salze zu bilden vermögen und mit Salzsäure Chlor entwickeln, wie PbO_2 — Bleihyperoxyd, und MnO_2 — Manganhyperoxyd. Indessen besitzen diese Verbindungen wohl nicht die Structur der wahren Hyperoxyde. Das Bleidioxyd PbO_2 ist dem Zinndioxyd $\overset{IV}{Sn}O_2$ durchaus analog und vermag sich mit Basen zu verbinden; man muss daher in ihm eine directe Bindung beider Sauerstoffatome mit dem 4-werthigen Blei annehmen. Das sogenannte Manganhyperoxyd scheint eine complicirtere Zusammensetzung zu haben, etwa $MnO.MnO_3$. Die Verschiedenheit dieser Sauerstoffverbindungen von den wahren Hyperoxyden äussert sich auch darin, dass dieselben nicht Wasserstoffhyperoxyd zu bilden vermögen.

Endlich vermögen noch einige einatomige Metalle Oxyde mit 4 Atomen Metall zu bilden, z. B. K_4O, Ag_4O; man nennt diese Verbindungen *Quadrantoxyde* oder *Suboxyde*.

Salze. Durch Zusammenwirkung der Basen mit den Säuren entstehen, stets neben Wasser, die Salze:

$$NaOH + NO_3H = NO_3Na + H_2O.$$

Dieselben bilden sich auch durch directe Vereinigung der basischen Oxyde mit den Säureanhydriden:

$$Na_2O + SO_3 = SO_4Na_2$$

und durch Einwirkung der Metalle auf Säuren. Man betrachtet daher gewöhnlich die Salze als Säuren, in denen Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist. Dringt man aber in die Constitution der Salze ein, so findet man dieselben in der Art zusammengesetzt, dass ein zweiwerthiges Sauerstoffatom das Metall mit dem Säureradikal (vgl. Seite 171) verbindet:

K—O—H	K—O—NO_2	H—O—NO_2
Kaliumhydroxyd	Kaliumnitrat	Salpetersäure.

Man kann daher die Salze, je nachdem das zweckmässiger ist, sowohl als Säurederivate auffassen, wie auch von den basischen Hydroxyden durch Ersetzung des Wasserstoffs durch Säureradicale ableiten.

Wie wir gesehen haben, bilden die mehrbasischen Säuren durch Ersetzung eines oder mehrerer Wasserstoffatome die primären, secundären, tertiären etc. Salze. Aehnlich leiten sich von den mehrwerthigen Metallen (oder den mehrsäurigen, polyhydrischen Basen) primäre, secundäre etc. Salze ab:

$$\overset{III}{Bi}\begin{cases}OH\\OH\\NO_3\end{cases} \qquad \overset{III}{Bi}\begin{cases}OH\\NO_3\\NO_3\end{cases} \qquad \overset{III}{Bi}\begin{cases}NO_3\\NO_3\\NO_3\end{cases}$$

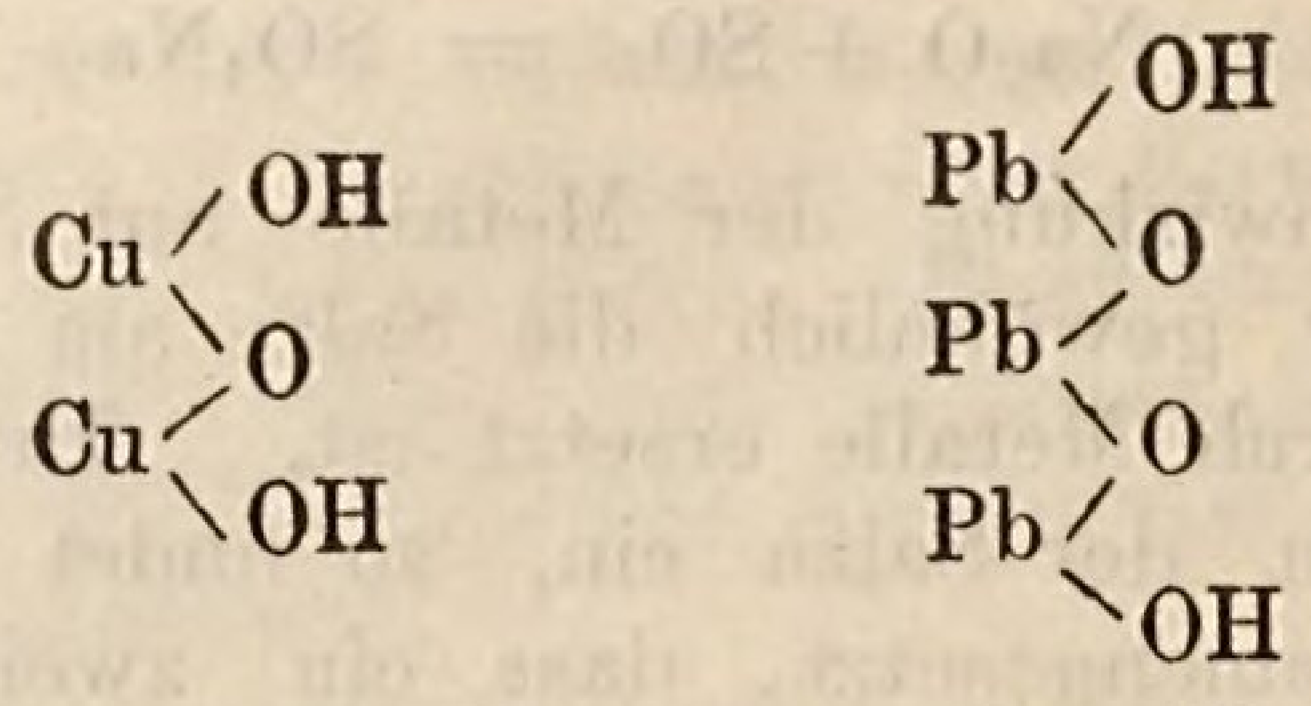
Wismuthnitrat primäres Salz	Wismuthdinitrat secundäres Salz	Wismuthtrinitat tertiäres Salz.

Solche Salze, in denen nicht alle Hydroxylgruppen des mehrsäurigen Hydroxydes durch Säurereste ersetzt sind, werden auch basische genannt:

$$Pb\begin{cases}OH\\NO_3\end{cases} \qquad Zn\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$$

basisches Bleinitrat	basisches Zinkchlorid.

Ausser diesen basischen Salzen existiren noch solche von einer anderen Form. Wir sahen, dass die mehrbasischen Säuren zu Poly- oder Anhydro-Säuren zusammentreten können; ähnlich können auch die polyhydrischen Basen Polyhydrate bilden:

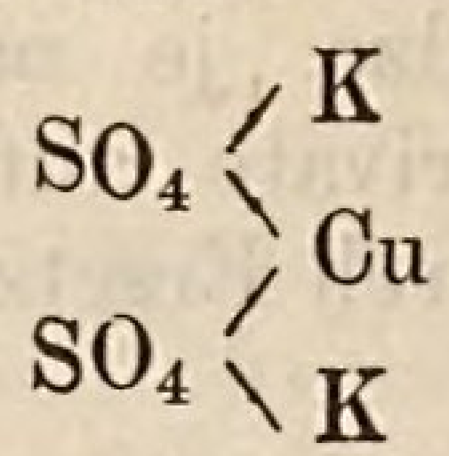


von welchem sich durch Ersetzung der Hydroxyde durch Säurereste basische Salze ableiten (vgl. Kupfer und Blei).

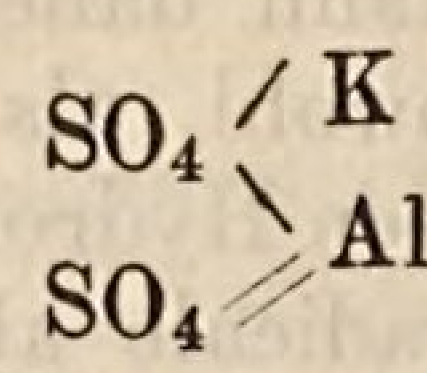
Durch Ersetzung der Wasserstoffatome in den polyhydrischen Säuren oder Basen durch verschiedenartige Radicale entstehen die sog. gemischten Salze oder Doppelsalze:

$$PO_4\begin{cases}K\\NH_4\\H\end{cases}$$

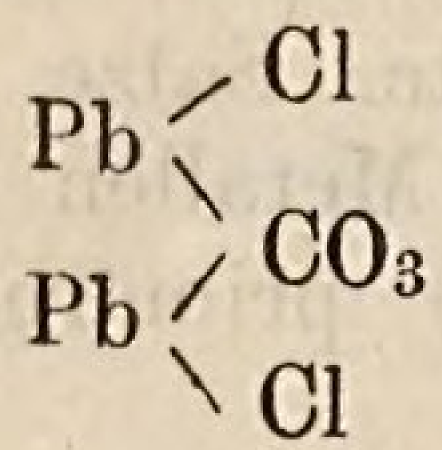
Kalium-Ammonium-phosphat.



Kalium-Kupfer-sulfat.



Kalium-Aluminium-sulfat.



$$Cr_2\begin{cases}NO_3\\NO_3\\Cl_4\end{cases}$$

Die Haloiddoppelsalze betrachtet man gewöhnlich als Molecularverbindungem:

$$MgCl_2.KCl \qquad AuCl_3.KCl \qquad PtCl_4.2KCl.$$

Wenn man aber die Fluoride des Bors und Silicium $BFl_3.KFl$, $SiFl_4.2KFl$ von besondern, atomistisch constituirten Säuren BFl_4H, $SiFl_6H_2$ ableitet, so dürfte auch in den häufig sehr ähnlichen und isomorphen Metalldoppelchloriden eine besondere Bindung der Atome anzunehmen sein.

Einwirkung der Metalle auf Salze.

Wir haben gesehen, dass die Metalle durch Auflösung in Säuren Salze zu bilden vermögen. Hierbei wird gewöhnlich der Wasserstoff durch das Metall direct ersetzt und in freiem Zustande ausgeschieden (falls er nicht im Entstehungszustande auf die Säure einwirkt):

$$Zn + SO_4H_2 = SO_4Zn + H_2.$$

Ganz in derselben Weise verhalten sich die Metalle zu den Salzen. Bringt man in eine Lösung von Kupfersulfat Zink, so löst sich das Zink zu Zinksulfat auf und scheidet sich metallisches Kupfer aus:

$$Zn + SO_4Cu = SO_4Zn + Cu.$$

Es zeigt sich hierin die volle Analogie der Säuren mit den Salzen. Der Wasserstoff ist seiner chemischen Natur nach ein Metall. Man kann daher die Säuren als Wasserstoffsalze betrachten; — daher die denen für die Salze analog gebildeten Bezeichnungen: Hydriumsulfat für Schwefelsäure, Hydriumnitrat für Salpetersäure etc. Die Aehnlichkeit der Salze und Säuren spricht sich auch in ihrer Acidität aus. Alle löslichen Salze der Metalle, deren Hydroxyde nur schwache Basen sind, zeigen saure Reaction und färben blaues Lackmuspapier roth. Nur die Salze der stark basischen Metalle, wie das Kalium, Calcium, zeigen eine neutrale oder basische Reaction, — falls die Basis stärker ist, als die Säure.

Die Verdrängung der Metalle aus ihren Salzen durch andere Metalle hängt im Allgemeinen von ihrem electrischen Verhalten ab. Die mehr electropositiven, basischeren Metalle verdrängen die electronegativen, weniger basischen. In folgender Reihe scheidet jedes Metall die ihm vorhergehenden aus:

$$Au \quad Pt \quad Ag \quad Hg \quad Cu \quad Pb \quad Sn \quad (Fe, Zn).$$

Eisen und Zink fällen fast alle Schwermetalle aus deren Salzlösungen. Das am stärksten positive Kalium vermag alle andern Metalle zu verdrängen. Es zeigt sich dies am deutlichsten bei der Einwirkung des Kaliums auf geschmolzene Haloidsalze — eine Reaction, welche häufig zur Abscheidung der Metalle im freien Zustande dient:

$$AlCl_3 + 3K = Al + 3KCl.$$

Der Wasserstoff steht seinem electrischen Verhalten nach in der Nähe des Zinks; er müsste somit gleich letzterem alle negativeren Metalle verdrängen. Wenn dies nicht geschieht, so ist die Ursache in der Flüchtigkeit des Wasserstoffs zu suchen; in der That wissen wir, dass Wasserstoff unter starkem Drucke Gold, Silber und einige andere Metalle aus ihren Salzlösungen auszuscheiden vermag.

Früher wurde dem electrischen Verhalten der Elemente eine grosse Bedeutung zugeschrieben und wurden alle Elemente in eine electrische Spannungsreihe eingeordnet, in welcher Sauerstoff das negativste und Kalium das positivste Glied bildeten — O + K. Man war sogar der Ansicht, dass die chemische Verwandtschaft der Elemente auf ihrer electrischen Verschiedenheit beruhe und dass die chemische Vereinigung dadurch zu Stande komme, dass sich die entgegengesetzten Electricitäten binden — electrochemische Theorie von Berzelius. Wir wissen jedoch jetzt, dass dem electrischen Verhalten der Körper bei der Aeusserung ihrer chemischen Affinität nur eine secundäre Bedeutung zukommt. Obgleich im Allgemeinen die Affinität der electrischen Differenz entspricht, so findet dies durchaus nicht immer statt. So verdrängt das stark negative Chlor das Brom oder Jod aus ihren Wasserstoff- und meisten Metallverbindungen; umgekehrt wird dagegen Chlor durch Brom oder Jod aus den Sauerstoffsäuren (wie ClO_3H und ClO_4H) verdrängt. Aehnlich scheidet Blei das Zinn aus Zinnchlorid $SnCl_4$ aus, während umgekehrt aus einer Lösung von Bleioxyd in den Alkalien, Blei durch Zinn ausgeschieden wird.

Electrolyse der Salze.

Unterwirft man ein Salz im geschmolzenen oder gelösten Zustande der Einwirkung eines galvanischen Stromes, so wird es derart zersetzt, dass am negativen Pol das Metall, am positiven aber die mit dem Metall verbundene Säuregruppe oder das Halogen ausgeschieden werden:

$$NaCl = \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl}.$$

Aehnlich verhalten sich auch die Sauerstoffsalze: am negativen Pol wird das Metall, am positiven der Säurerest ausgeschieden:

$$SO_4Cu = \overset{+}{Cu} + \overset{-}{SO_4}.$$

Da jedoch die freigemachten Säurereste nicht in freiem Zustande existiren können, so findet eine secundäre Reaction

statt. Die Säurereste zerfallen gewöhnlich, namentlich wenn die Electrolyse in wässeriger Lösung geschah, in Sauerstoff und Säureanhydrid, welches mit dem Wasser der Lösung aufs Neue die Säure bildet:

$$SO_4 + H_2O = SO_4H_2 + O.$$

Demnach werden bei der Electrolyse der Salze Metall und Sauerstoff ausgeschieden, — ersteres am negativen, letzterer am positiven Pol. Dass in der That die Zersetzung in der dargelegten Weise vor sich geht, wird dadurch bestätigt, dass am positiven Pol freie Säure auftritt.

In ähnlicher Weise werden alle neutralen Salze zersetzt. Wenn aber das im Salze enthaltene Metall im freien Zustande auf Wasser einwirkt, so wird offenbar auch am negativen Pol eine secundäre Reaction stattfinden. So wird die eigentliche electrolytische Zersetzung des Kaliumsulfats nach folgender Gleichung verlaufen:

$$SO_4K_2 = \overset{+}{K_2} + \overset{-}{SO_3} + \overset{-}{O}.$$

Das ausgeschiedene Kalium zersetzt dann Wasser unter Bildung von Kaliumhydroxyd und Ausscheidung von Wasserstoff ($K + H_2O = KOH + H$). Demnach treten als definitive Zersetzungsprodukte am negativen Pol Wasserstoff und Kaliumhydroxyd — am positiven Pol aber Sauerstoff und Schwefelsäure auf. Färbt man die der Electrolyse unterworfene Flüssigkeit mit Veilchensyrup, so wird die Flüssigkeit am positiven Pol durch die gebildete Säure roth, am negativen Pol durch die Base grün gefärbt.

Früher war man der Ansicht, dass die Alkalisalze bei der Electrolyse direct in Metalloxyd und Säureanhydrid zersetzt werden, welche dann mit Wasser die Hydrate (KOH und SO_4H_2) bilden; das Auftreten von Wasserstoff und Sauerstoff schrieb man der gleichzeitigen electrolytischen Zersetzung von Wasser zu (eine Annahme, welche durch das Verhalten der anderen Salze widerlegt wird). Auf Grund dieser irrthümlichen Annahme betrachtete man alle Salze als binäre Verbindungen der Metalloxyde (Basen) mit Säureanhydriden (Säuren) z. B. $K_2O.SO_3 = SO_4K_2$, $K_2O.N_2O_5 = 2NO_3K$ — dualistische Theorie von Berzelius. Auch die Basen und Säuren hielt man für binäre Verbindungen von Metalloxyd oder Säureanhydrid mit Wasser: $K_2O.H_2O = 2KOH$, $SO_3.H_2O = SO_4H_2$. Die Säureanhydride nannte man Säuren und

die wahren Säuren Hydrate. Es erklären sich hieraus die auch jetzt noch häufig gebrauchten Bezeichnungen für die Salze: schwefelsaures Kali (= Kaliumoxyd) für Kaliumsulfat, salpetersaures Kali für Kaliumnitrat etc.

Gegenseitige Umsetzungen der Salze.

Bringt man zwei Salze im gelösten oder geschmolzenen Zustande zusammen, so findet sehr häufig eine chemische Einwirkung statt. Die hiebei stattfindenden Erscheinungen versuchte Berthollet (Ende des vorigen Jahrhunderts) in folgender Weise zu erklären, indem er sie auf rein physikalische Ursachen zurückführte und jede specielle chemische Affinität ausschloss.

Nach der Annahme von Berthollet bilden sich beim Auflösen zweier Salze stets vier Salze. Mischt man z. B. die Lösungen von Kupfersulfat und Chlornatrium, so befinden sich in der Lösung vier Salze: Kupfersulfat, Natriumsulfat, Kupferchlorid und Natriumchlorid:

$$2SO_4Cu + 4NaCl \text{ geben}$$
$$SO_4Cu + SO_4Na_2 + CuCl_2 + 2NaCl.$$

Dass in der That in der Lösung neben Kupfersulfat Kupferchlorid enthalten, ergiebt sich daraus, dass die blaue Farbe der Kupfersulfatlösung durch Hinzufügung von Chlornatrium die dem Kupferchlorid eigene grünliche Färbung annimmt; andere Erscheinungen sind weiter nicht wahrzunehmen. Nehmen wir aber an, dass eines der vier in der Lösung gebildeten Salze unlöslich oder flüchtig ist, so wird der Vergang etwas anders verlaufen. Fügt man z. B. zu Kupfersulfat Chlorbaryum, so werden Anfangs, wie im erstern Falle, vier Salze gebildet. Das entstandene Baryumsulfat scheidet sich aber in Folge seiner Unlöslichkeit aus, das Gleichgewicht der vier Salze in der Lösung wird daher zerstört und neue Mengen von SO_4Cu und $BaCl_2$ wirken auf einander ein bis zur vollständigen Umsetzung:

$$SO_4Cu + BaCl_2 = SO_4Ba + CuCl_2.$$

Die chemische Umsetzung lässt sich daher aus der Unlöslichkeit des Baryumsulfats erklären. Fügt man zu der Lö-

sung eines Silbersalzes Salzsäure oder lösliche Chlormetalle, so wird alles Silber als Chlorsilber gefällt, weil letzteres unlöslich ist.

Nehmen wir ein anderes Beispiel. Fügt man zu der Lösung von Kaliumnitrat Hydriumsulfat, d. h. Schwefelsäure (Seite 257), so ist scheinbar keine Veränderung wahrzunehmen. Man kann aber annehmen, dass in der Lösung die vier Verbindungen NO_3K, SO_4K_2, SO_4H_2 und NO_3H enthalten sind. Erhitzt man die Lösung, so wird die flüchtige Salpetersäure verdampfen und nach Maassgabe ihrer Ausscheidung werden neue Mengen von Kaliumnitrat und Hydriumsulfat auf einander wirken, bis zur vollständigen Umsetzung:

$$2NO_3K + SO_4H_2 = SO_4K_2 + 2NO_3H.$$

Die Zersetzung von Kaliumnitrat durch Schwefelsäure findet daher in Folge der Flüchtigkeit der Salpetersäure statt. Schwefelsäure zersetzt Chlornatrium schon in der Kälte, weil Chlorwasserstoff flüchtig ist; kohlensaure Salze werden selbst durch sehr schwache Säuren zerlegt, weil die freie Kohlensäure CO_3H_2 sogleich gasförmiges Kohlendioxyd CO_2 ausscheidet.

Durch derartige physikalische Ursachen lassen sich in sehr vielen Fällen die chemischen Umsetzungen erklären und es unterliegt keinem Zweifel, dass denselben ein wichtiger Einfluss zukommt. Es ist jedoch nicht gerechtfertigt, von jeder speciellen chemischen Affinität zwischen den verschiedenartigen Körpern abzusehen — wie das von Berthollet geschah. Unabhängig von allen physikalischen Ursachen ist die chemische Affinität eine selbstthätige Ursache. Es zeigt sich dies deutlich auch bei den Lösungen der Salze. Mischt man z. B. Eisenchlorid mit Kaliumacetat, so erhält man in Folge der Bildung von Eisenacetat eine dunkelrothe Lösung. Obgleich sich hierbei kein unlösliches Salz bildet, ist doch die Umsetzung der zwei Salze, wie das sich aus den optischen Eigenschaften der Lösung ergiebt, eine vollständige — in der Lösung sind nur Eisenacetat und Chlorkalium enthalten:

$$Fe_2Cl_6 + \underset{\text{Kaliumacetat.}}{6C_2H_3O_2K} = (C_2H_3O_2)_6Fe_2 + 6KCl$$

Die Umsetzung wird durch die starke Affinität des Kaliums

zu Chlor und durch die schwach basische Natur des Eisenoxydes bestimmt. Wenn die Differenz zwischen den Affinitäten der Basen und Säuren weniger gross ist, so werden in der Lösung vier Salze existiren; ihre Mengen werden aber den verschiedenen Affinitäten proportional sein und durch das Gleichgewicht aller Anziehungskräfte bedingt werden. So sind in der vorhin erwähnten Lösung von Kupfersulfat und Natriumchlorid vier Salze enthalten, die Mengen des Kupferchlorids und Natriumsulfats aber viel grösser, als die des Kupfersulfats und Natriumchorids (wie aus den optischen Eigenschaften der Lösung nachzuweisen), weil die Affinität der Schwefelsäure zum Natrium grösser ist als die zum Kupfer.

Um dies deutlicher zu machen, betrachten wir noch folgendes Beispiel: Baryumsulfat ist in Wasser und Säuren fast ganz unlöslich und bildet sich daher stets bei der Einwirkung von Sulfaten auf Baryumsalze:

$$BaCl_2 + SO_4K_2 = SO_4Ba + 2KCl.$$

Kocht man aber Baryumsulfat mit Kaliumcarbonat, so findet die umgekehrte Reaction statt; es bilden sich Baryumcarbonat und Kaliumsulfat:

$$SO_4Ba + CO_3K_2 = CO_3Ba + SO_4K_2.$$

Obgleich das Baryumcarbonat etwas weniger unlöslich ist als das Baryumsulfat, ist doch die Umsetzung eine vollständige, weil die Affinität von SO_4 zum Kalium grösser ist, als die zum Baryum.

Die relative Affinität der verschiedenen Körper zu einander ist bis jetzt nur wenig erforscht worden. Ein Mass für die Grösse derselben bietet sich in der Wärmemenge, die bei chemischen Vereinigungen frei wird. Untersuchungen in dieser Richtung sind erst in letzter Zeit mit grösserer Ausführlichkeit in Angriff genommen.

Gruppe der Alkalimetalle.

Kalium	39,1	Lithium	7
Rubidium	85	Natrium	23
Caesium	133	(Ammonium)	

In den Alkalimetallen spricht sich der metallisch-basische Charakter am entschiedensten aus und bilden dieselben einen deutlichen Gegensatz zu den Elementen der Chlorgruppe — den energischsten unter den Metalloiden. Dieser gegensätzliche Charakter beider Gruppen zeigt sich auch in ihrer Einwerthigkeit: bei der gegenseitigen Vereinigung sättigen sie ihre Affinität zu je einzelnen Atomen. Je entschiedener der chemische Charakter zweier Elemente und je verschiedenartiger sie sind, um so einfacher und bestimmter sind auch im Allgemeinen unter ihnen die Aeusserungen der Werthigkeit.

Die Alkalimetalle zeigen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften eine grosse Aehnlichkeit. Sie oxydiren sich leicht an der Luft und zersetzen das Wasser sehr heftig schon in der Kälte, unter Bildung stark basischer, in Wasser leicht löslicher Hydroxyde, welche Alkalien (Aetzkali, Aetznatron) genannt werden — daher der Name Alkalimetall. Durch Glühen werden die Hydroxyde nicht zersetzt. Ihre chemische Energie wächst mit steigendem Atomgewicht: das Natrium ist energischer als das Lithium, das Kalium energischer als das Natrium, und das Rubidium energischer als Kalium. Das Caesium ist im freien Zustande nicht bekannt, aber seinen Verbindungen nach zu schliessen hat es einen noch basischeren Charakter als das Rubidium. Wir sahen, dass auch bei andern analogen Gruppen (des Chlors, Phosphors, Kohlenstoffs) mit steigendem Atomgewicht der metalloide, negative Charakter abnimmt und der basische zunimmt.

Zugleich mit den Atomgewichten steigen die specifischen Gewichte, während die Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit umgekehrt abnimmt; das Rubidium destillirt schon unter der Rothglühhitze, während das Lithium sich nur schwierig verflüchtigt:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Atomgewicht	7	23	39	85	133
Specif. Gewicht	0,59	0,97	0,86	1,52	—
Schmelztemperatur	180°	95°,6	62°,5	38°,5	—

Wenn mithin die Alkalimetalle in ihrem chemischen Verhalten eine grosse Aehnlichkeit zeigen, so finden wir noch engere Beziehungen zwischen dem Kalium, Rubidium und Caesium einerseits und dem Lithium und Natrium anderseits — wie das auch in dem periodischen System der Elemente zum Ausdruck kommt. Es zeigt sich dies namentlich in den Salzen. Die erstern drei Metalle bilden schwerlösliche weinsaure Salze und Chlorplatinate (vgl. Platin). Ihre kohlensauren Salze zerfliessen an der Luft, während Natrium- und Lithiumcarbonat luftbeständig sind; das Lithiumcarbonat ist sogar ziemlich schwer in Wasser löslich. Aehnlich verhalten sich die Phosphate; das Lithiumphosphat ist sehr schwerlöslich. Es muss bemerkt werden, dass die normalen Carbonate und Phosphate aller andern Metalle unlöslich sind. Es scheint daher in dem Lithium, welches das niedrigste Atomgewicht besitzt, der alkalische Charakter noch nicht ganz zum Ausdruck gekommen zu sein und nähert es sich in manchen Beziehungen den Elementen der zweiten Gruppe, speciell dem Magnesium.

Kalium.

K = 39,1.

Das Kalium findet sich in der Natur hauptsächlich in Silicaten, namentlich im Feldspath und Glimmer. Durch Verwitterung dieser in vielen Felsarten vorkommenden Silicate, geht das Kalium in den Ackerboden über und wird von den Pflanzen aufgenommen; die Asche derselben besteht hauptsächlich aus verschiedenen Kaliumsalzen. Chlorkalium und Kaliumsulfat sind auch im Meerwasser enthalten und findet sich in Stassfurt bei Magdeburg und in Galizien (in Kalucz) in grossen Ablagerungen vor, welche durch Verdunstung des Wassers abgetrennter Meeresbecken gebildet sind. Das me-

tallische Kalium wurde zuerst von D a v y im Jahre 1807 durch Zersetzung von Kaliumhydroxyd mittelst eines starken galvanischen Stromes erhalten. Gegenwärtig gewinnt man das Metall durch Glühen eines sehr innigen Gemenges von Kaliumcarbonat und Kohle:

$$CO_3K_2 + 2C = 2K + 3CO.$$

Ein solches Gemenge erhält man am besten durch Verkohlung organischer Kaliumsalze, wie Weinstein. Das Gemenge wird in einer eisernen Retorte zur Weissgluth erhitzt und die entweichenden Kaliumdämpfe in mit Steinöl gefüllten Vorlagen besonderer Construction aufgefangen. Das Steinöl, ein Kohlenwasserstoff, dient als bestes Mittel zur Aufbewahrung des Kaliums, da es sich an der Luft oxydirt und andere Flüssigkeiten leicht zersetzt.

Das Kalium zeigt im frischen Durchschnitt eine silberweisse Farbe und hellen Metallglanz. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es weich wie Wachs und lässt sich leicht schneiden. Es schmilzt bei 62,5 und verwandelt sich bei der Rothgluth in einen grünlichen Dampf. An der Luft wird es durch Oxydation sogleich matt; erhitzt verbrennt es mit violetter Flamme. Es zersetzt sehr energisch Wasser unter Bildung von Kaliumhydroxyd und Entwicklung von Wasserstoff. Wirft man ein Stückchen Kalium auf Wasser, so schwimmt es auf der Oberfläche mit drehender Bewegung; durch die Reaction wird soviel Wärme entwickelt, dass der freiwerdende Wasserstoff und das Kalium sich entzünden. Zuletzt findet gewöhnlich eine kleine Explosion statt, durch welche Kaliumstückchen umhergeworfen werden; man muss daher den Versuch stets in einem hohen Becherglase ausführen, welches man mit einer Glasplatte bedeckt. Mit den Halogenen vereinigt sich Kalium direct und sehr energisch.

Mit Sauerstoff bildet das Kalium drei Verbindungen, von denen nur das Kaliumoxyd entsprechende Salze giebt.

Kaliumoxyd K_2O bildet sich durch Oxydation dünner Scheiben metallischen Kaliums in trockener Luft und durch

Erhitzen von Kaliumhydroxyd mit metallischem Kalium im Wasserstoffstrom:

$$2KOH + K_2 = 2K_2O + H_2.$$

Es ist ein weisses Pulver, welches bei hoher Temperatur schmilzt und etwas verdampft. Mit Wasser bildet es unter starker Erhitzung Kaliumhydroxyd.

Kaliumhyperoxyd KO_2 oder K_2O_4 und Kaliumsuboxyd K_4O sind sehr unbeständig und gehen leicht in Kaliumoxyd über. Ersteres entsteht neben Kaliumoxyd beim Verbrennen von Kalium in trockener Luft oder Sauerstoff und bildet eine gelbe Masse. Das Suboxyd hat eine dunkel violette Farbe und entsteht durch Oxydation von Kaliumdämpfen.

Kaliumhydroxyd oder **Aetzkali** KOH bildet sich bei der Einwirkung von Kalium oder Kaliumoxyd auf Wasser. Zu seiner Darstellung zersetzt man Kaliumcarbonat mit Calciumhydroxyd (gelöschtem Kalk):

$$CO_3K_2 + Ca(OH)_2 = CO_3Ca + 2KOH.$$

Man kocht eine Lösung von 1 Theil Kaliumcarbonat in 10—12 Theilen Wasser mit 1 Theil gelöschtem Kalk in einem eisernen Kessel bis in einer abfiltrirten Probe durch Salzsäure kein Aufbrausen mehr hervorgebracht wird, d. h. keine Kohlensäure mehr enthalten ist. Man lässt dann die trübe Flüssigkeit durch Stehen sich klären, wobei das unlösliche Calciumcarbonat sich absetzt. Die klare Lösung von Kaliumhydroxyd wird abgegossen, verdampft, der Rückstand in einer Silberschale (welche nicht angegriffen wird) geschmolzen und in Formen gegossen. Das so erhaltene Aetzkali ist nicht ganz rein, sondern enthält Chlorkalium und andere Salze. Um chemisch reines Aetzkali darzustellen schmilzt man Kaliumnitrat mit Kupferfeile und laugt die Schmelze mit Wasser aus.

Das Kaliumhydroxyd bildet eine weisse, krystallinische, ziemlich leicht schmelzbare Masse, welche bei sehr hoher Temperatur sich unzersetzt verflüchtigt. Beim Stehen an der Luft zerfliesst es, indem es Wasser und Kohlendioxyd absorbirt und sich in Kaliumcarbonat verwandelt. In Alkohol und namentlich in Wasser ist es leicht löslich. Die Lösung, Kalilauge genannt, reagirt stark alkalisch, verseift die

Fette und wirkt sehr ätzend auf die Haut und organische Gewebe; man kann sie daher nicht durch Papier filtriren. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt bei niedriger Temperatur das Hydrat $KOH + 2H_2O$.

Die Haloidsalze des Kaliums bilden sich durch directe Vereinigung der Halogene mit Kalium und durch Sättigen von Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat mit den Haloidsäuren. Sie sind in Wasser leicht löslich, haben einen salzigen Geschmack und krystallisiren in Würfeln. Beim Erhitzen schmelzen sie und sind etwas flüchtig.

Chlorkalium KCl findet sich in Stassfurt in grossen Ablagerungen als Sylvin und verbunden mit Chlormagnesium als Karnallit ($MgCl_2.KCl + 6H_2O$). Letzteres Salz dient als Hauptquelle zur Darstellung von Chlorkalium, welches in der Technik vielfache Verwendung findet und auch zur Darstellung von Kaliumcarbonat dient. Das Chlorkalium krystallisirt in glasglänzenden Würfeln vom specif. Gewicht 1,84. 100 Theile Wasser lösen bei 0^0 C. 30 Theile, bei 100^0 59 Theile des Salzes.

Bromkalium KBr wird gewöhnlich durch Erwärmen einer Lösung von Kaliumhydroxyd mit Brom dargestellt, wobei zugleich Kaliumbromat entsteht:

$$6KOH + 3Br_2 = 5KBr + BrO_3K + 3H_2O.$$

Die Lösung wird verdampft, mit Kohlenpulver gemengt und geglüht, wodurch das Kaliumbromat zu Bromkalium reducirt wird: $BrO_3K + 3C = KBr + 3CO$. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und findet in der Photographie und Medicin Verwendung.

Jodkalium KJ kann auf die nämliche Weise dargestellt werden wie das Bromkalium. Gewöhnlich gewinnt man es aber nach folgendem Verfahren. Jod und Eisenfeile werden unter Wasser zusammengerieben und zu der Lösung des gebildeten Jodeisens Kaliumcarbonat zugefügt; hierbei wird Eisenoxydoxydul gefällt, es entweicht Kohlendioxyd und in der Lösung befindet sich Jodkalium. Das Jodkalium bildet grosse weisse Würfel, ist leicht schmelzbar und ziemlich flüchtig.

Sein specif. Gewicht beträgt 2,9. Bei mittlerer Temperatur löst es sich in 0,7 Theilen Wasser. Die wässerige Lösung löst in grosser Menge Jod. Auch viele in Wasser unlösliche Jodmetalle lösen sich leicht in Jodkalium zu Doppelsalzen, z. B. $HgJ_2.2KJ$. Das Jodkalium findet in der Photographie und Medicin Verwendung.

Fluorkalium KFl, durch Auflösen von Kaliumcarbonat in wässeriger Flusssäure erhalten, bildet in Wasser sehr leicht lösliche Würfel. Die wässerige Lösung greift Glas an. Es besitzt eine grosse Neigung, mit anderen Fluorverbindungen sich zu vereinigen: KFl.FlH, BFl_3.FlK. Fügt man zu der Lösung der Kaliumsalze Kieselfluorwasserstoffsäure, so scheidet sich ein gelatinöser Niederschlag von Kieselfluorkalium $SiFl_6K_2$ aus, der in Wasser sehr schwer löslich ist,

Cyankalium KCN wird durch Sättigen von Kalilauge mit Cyanwasserstoffsäure und durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz (siehe Eisen) dargestellt und bildet eine weisse, leicht schmelzbare Masse, die an der Luft zerfliesst. Die Lösung erleidet leicht Zersetzung. Es krystallisirt in Würfeln, zeigt alkalische Reaction und riecht nach Blausäure, da diese Säure durch die Kohlensäure der Luft ausgeschieden wird. Beim Schmelzen reducirt das Cyankalium viele Metalloxyde und dient daher häufig zur Reduction derselben. Es ist eben so giftig wie die Blausäure (S. 226). Seine Verwendung ist sehr mannigfaltig, namentlich in der Photographie und zur galvanischen Versilberung und Vergoldung.

Kaliumchlorat ClO_3K, chlorsaures Kalium. Leitet man durch eine heisse concentrirte Lösung von Kaliumhydroxyd Chlorgas, so findet folgende Reaction statt:

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + ClO_3K + 3H_2O.$$

Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das schwerlösliche Kaliumchlorat aus. In der Technik wird es gewöhnlich durch Einwirkung von Chlor auf ein mit Wasser angerührtes Gemenge von Calciumhydroxyd (Kalkmilch) und Chlorkalium gewonnen. Die Reaction verläuft in 2 Phasen: zuerst bildet sich Calciumchlorat:

$$6Ca(OH)_2 + 6Cl_2 = 5CaCl_2 + (ClO_3)_2Ca + 6H_2O,$$

welches sich dann mit dem Chlorkalium umsetzt:

$$(ClO_3)_2Ca + 2KCl = 2ClO_3K + CaCl_2.$$

Kaliumchlorat krystallisirt aus der heissen Lösung in glänzenden Tafeln des monoklinischen Systems, die in Wasser schwer löslich sind (100 Theile lösen bei mittlerer Temperatur 6 Theile des Salzes). Sein Geschmack ist kühlend und herb. Beim Erhitzen schmilzt es (bei 330°), giebt einen Theil seines Sauerstoffs ab und verwandelt sich in **Kaliumhyperchlorat** ClO_4K, welches bei weiterem Erhitzen in Sauerstoff und Chlorkalium zerfällt (vgl. S. 174). Da es mithin leicht Sauerstoff ausscheidet, dient das Kaliumchlorat als starkes Oxydationsmittel. Mit Salzsäure entwickelt es Chlor:

$$ClO_3K + 6HCl = KCl + 3H_2O + 3Cl_2.$$

Mit Schwefel oder einigen Schwefelmetallen gemengt, explodirt es beim Erhitzen und durch den Schlag. Die Zündmasse der sogenannten schwedischen Zündhölzer besteht aus Schwefelantimon und Kaliumchlorat; an der mit rothem Phosphor bedeckten Reibfläche gerieben entzündet sie sich.

Kaliumhyperchlorit $ClOK$, unterchlorigsaures Kalium, bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf eine kalte Lösung von Kaliumhydroxyd:

$$2KOH + Cl_2 = KCl + ClOK + H_2O.$$

Es existirt nur in wässeriger Lösung; beim Verdampfen derselben zersetzt es sich in Chlorkalium und Kaliumchlorat. Die Lösung riecht chlorähnlich und wirkt stark bleichend, namentlich bei Zusatz von Säuren. Die im Handel vorkommenden Bleichlösungen (Eau de Javelle) werden durch Einwirkung von Chlor auf die Lösungen von Natrium- und Kaliumcarbonat dargestellt und enthalten auch freie unterchlorige Säure.

Die Oxysalze des Broms und Jods sind denen des Chlors ganz analog. K a l i u m b r o m a t BrO_3K und K a l i u m j o d a t JO_3K werden auch durch Einwirkung von Brom, resp. Jod auf Kaliumchlorat erhalten, wobei das Chlor direct substituirt wird (vgl. S. 174). Leitet man durch eine heisse Lösung von Kaliumjodat in Kalilauge Chlor, so entsteht K a l i u m h y p e r j o d a t JO_4K; es ist schwer löslich und zersetzt sich beim Erhitzen in O und JO_3K, welches sodann in KJ und Sauerstoff zerfällt.

Ausser den normalen Hyperjodaten, JO_4K, JO_4Na, existiren noch andere Salze, welche sich von der höchsten Hydroxylverbindung $J(OH)_7$ und deren Anhydroderivaten ableiten (vgl. S. 243).

Diese Salze sind sehr mannigfaltig und sind theils Monohyperjodate $JO(OH)_5$ und $JO_2(OH)_3$, theils Polyhyperjodate, entstanden durch Condensation mehrerer Molecüle des höchsten Hydroxydes, wie $J_2O_3(OH)_8$ und $J_2O_5(OH)_4$.

Kaliumsulfat SO_4K_2, schwefelsaures Kalium, wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorkalium erhalten und bildet sich als Nebenproduct bei vielen technischen Operationen. Es krystallisirt ohne Wasser in kleinen rhombischen Prismen von bitter salzigem Geschmack und löst sich in 10 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Es dient hauptsächlich zur Darstellung von Kaliumcarbonat nach der Methode von Leblanc (vgl. Soda).

Das saure oder primäre Salz SO_4KH krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Es schmilzt bei gegen 200°, scheidet Wasser aus und verwandelt sich in Kaliumpyrosulfat $S_2O_7K_2$ (S. 186), welches bei 600° in SO_4K_2 und SO_3 zerfällt.

Die Salze der schwefligen Säure, das primäre SO_3KH und das secundäre Sulfit SO_3K_2, entstehen durch Einwirkung von SO_2 auf Kaliumcarbonatlösung, sind sehr leicht löslich und krystallisiren nur schwierig. Ersteres Salz zeigt eine saure, das letztere alkalische Reaction. Leitet man durch eine heisse Lösung von Kaliumcarbonat Schwefeldioxyd bis das Aufbrausen aufhört, so krystallisirt beim Erkalten Kaliumpyrosulfit $S_2O_5K_2$, das dem Pyrosulfat entspricht.

Kaliumnitrat oder **Salpeter** NO_3K, salpetersaures Kalium, findet sich nirgends in grösseren Mengen, ist aber in der oberen Erdschicht sehr verbreitet und wittert in einigen Gegenden der heissen Zone (in Egypten und namentlich in Ost-Indien) aus dem Boden aus. Es bildet sich überall, wo stickstoffhaltige organische Substanzen in Gegenwart von Kaliumcarbonat verwesen, — Bedingungen, die fast in jeder Ackererde vorhanden sind. Auf der absichtlichen Herbeiführung derselben beruht die künstliche Salpetererzeugung in den sog. Salpeterplantagen. Dünger und verschiedene thierische Abfälle werden mit Holzasche (Kaliumcarbonat) und Kalk gemengt, in lockere Haufen geschichtet und während 2—3 Jahren der Einwirkung der Luft überlassen, wobei durch langsame Oxydation des Stickstoffs salpetersaure Salze entstehen. Man laugt dann die Haufen mit Wasser aus und

fügt zu der Lösung, welche Kalium-, Calcium- und Magnesiumnitrat enthält, Kaliumcarbonat hinzu, um letztere beiden Salze in Kaliumnitrat zu verwandeln:

$$(NO_3)_2Ca + CO_3K_2 = 2NO_3K + CO_3Ca.$$

Der Niederschlag von Calcium- und Magnesiumcarbonat wird abfiltrirt und die Lösung eingedampft. Dieses Verfahren der Salpeterbereitung war früher sehr allgemein. Gegenwärtig aber wird fast aller Kalisalpeter durch Zersetzung des in grossen Ablagerungen in Chili vorkommenden Natronsalpeters mittelst Kaliumcarbonat oder Chlorkalium gewonnen:

$$NO_3Na + KCl = NO_3K + NaCl.$$

Heissgesättigte Lösungen von Natriumnitrat und Chlorkalium werden gemengt und gekocht. Es bilden sich sodann vier Salze (vgl. S. 260), von denen das in heissem Wasser am wenigsten lösliche Chlornatrium sich grösstentheils ausscheidet. Lässt man dann die Lösung erkalten, so krystallisirt das in kaltem Wasser am wenigsten lösliche Kaliumnitrat grösstentheils aus; das Chlornatrium ist in der Hitze und Kälte nahezu gleich löslich, weshalb der beim Kochen nicht ausgeschiedene Theil in Lösung bleibt.

Der Kalisalpeter krystallisirt ohne Krystallwasser in grossen sechsseitigen rhombischen Prismen. Er ist in heissem Wasser weit leichter löslich als in kaltem: 100 Theile Wasser lösen bei 100° 244 Theile, bei 0° aber nur 13 Theile Salpeter. Er hat einen kühlenden Geschmack, schmilzt bei gegen 340° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen in Sauerstoff und Kaliumnitrit NO_2K. Mit Kohle geglüht giebt er Kaliumcarbonat CO_3K_2:

$$4NO_3K + 5C = 2CO_3K_2 + 3CO_2 + 2N_2.$$

Seine Hauptverwendung findet der Kalisalpeter zur Fabrikation des Schiesspulvers. Das S c h i e s s p u l v e r ist ein gekörntes Gemenge von Kaliumnitrat, Schwefel und Holzkohle. Die relativen Mengen dieser Bestandtheile sind in den verschiedenen Pulversorten (im Jagd-, Spreng- und Kanonenpulver) etwas verschieden. Im Durchschnitt besteht das Pulver aus 75 % NO_3K, 12 % Schwefel und 13 % Kohle, — was nahezu der atomistischen Zusammensetzung $2NO_3K + S + 3C$ entspricht. Die Zersetzung des Pulvers beim Verbrennen lässt sich annähernd durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2NO_3K + S + 3C = K_2S + 3CO_2 + N_2.$$

Die Wirkung des Schiesspulvers beruht daher auf der Entwickelung von Kohlendioxyd- und Stickstoffgas, deren Volum nahe 1000 mal so gross ist, als das des zersetzten Pulvers.

Kaliumnitrit NO_2K, salpetrigsaures Kalium, wird durch Schmelzen von Salpeter mit Blei erhalten, welches demselben 1 Atom Sauerstoff entzieht. Es bildet eine weisse, schmelzbare Masse, welche an der Luft zerfliesst.

Die Kaliumsalze der Phosphorsäure: PO_4K_3, PO_4K_2H und PO_4KH_2, finden keine practische Anwendung, da dieselben sehr leicht in Wasser löslich sind und meist schlecht krystallisiren; man benutzt daher gewöhnlich die Natriumsalze. Auch die borsauren Salze BO_2K und $B_4O_7K_2 + 5H_2O$ (vgl. Borax) krystallisiren nur schwierig.

Kaliumcarbonat CO_3K_2, kohlensaures Kalium, im gewöhnlichen Leben Pottasche genannt, ist ein Hauptbestandtheil der Pflanzenasche. Die Landpflanzen absorbiren nämlich aus dem Boden Kaliumsalze, welche in denselben in Salze organischer (kohlenstoffhaltiger) Säuren umgewandelt werden. Beim Verbrennen der Pflanzen werden die organischen Säuren zerstört und Kaliumcarbonat gebildet. Die Asche wird mit heissem Wasser ausgelaugt, das Filtrat verdampft und der Rückstand geglüht. Die so erhaltene rohe Pottasche enthält ausser Kaliumcarbonat noch Chlorkalium, Kaliumsulfat und andere Salze. Um sie zu reinigen, behandelt man sie mit wenig Wasser, wodurch das leichtlösliche Kaliumcarbonat gelöst wird und die anderen Beimengungen grösstentheils zurückbleiben. Man erhält so die gereinigte Pottasche. Dieses Darstellungsverfahren der Pottasche aus Pflanzenasche wurde früher in Amerika, Ungarn und Russland, im Grossen betrieben, kommt aber immer mehr in Abnahme, da einerseits das Kaliumcarbonat in der Technik meist durch das billigere Natriumcarbonat ersetzt wird, anderseits die mächtigen Lager in Stassfurt und in Galizien eine unerschöpfliche Bezugsquelle für Kaliumsalze bieten. Beträchtliche Mengen von Kaliumcarbonat, welches jetzt fast nur zur Darstellung des bömischen oder Krystall-Glases Anwendung findet, werden in letzter Zeit aus dem Stassfurter Chlorkalium gewonnen, nach derselben Methode, welche

zur Darstellung von Natriumcarbonat aus Chlornatrium dient. (siehe Soda). Chemisch reines Kaliumcarbonat erhält man am bequemsten durch Glühen von Weinstein.

Das käufliche Kaliumcarbonat bildet ein weisses, an der Luft zerfliessendes Pulver. Aus der concentrirten wässerigen Lösung krystallisirt es mit $1^1/_2$ Molecül Krystallwasser in monoklinen Säulen; bei 100^0 verliert es nur $^1/_2$ Mol. Wasser. Die Lösung hat einen ätzenden Geschmack und zeigt alkalische Reaction. Leitet man durch die Lösung Kohlendioxyd, so wird letzteres absorbirt und bildet sich primäres Kaliumcarbonat:

$$CO_3K_2 + H_2O + CO_2 = 2CO_3KH.$$

Dieses Salz, welches gewöhnlich doppelt-kohlensaures Kali genannt wird, krystallisirt leicht in monoklinen Säulen, welche kein Krystallwasser enthalten. Es löst sich in 3—4 Theilen Wasser und zeigt neutrale Reaction. Auf 80^0 erhitzt, zersetzt es sich in CO_3K_2, CO_2 und Wasser.

Kaliumsilicat, kieselsaures Kalium, auch Kali-Wasserglas genannt, hat keine constante Zusammensetzung und kann nicht krystallisirt erhalten werden. Es entsteht beim Auflösen von Kieselsäure oder amorphem Kieseldioxyd in Kalilauge, oder durch Schmelzen von Kieselerde mit Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat. Es bildet eine durchsichtige, glasartige Masse, welche in Wasser löslich ist. Die concentrirte Lösung trocknet an der Luft zu einer glasartigen, später undurchsichtig werdenden Masse ein. Das Kali- (wie auch das Natron-) Wasserglass hat eine sehr ausgedehnte technische Verwendung, namentlich in der Kattundruckerei, zur Fixirung von Farben (Stereochromie), zum Feuerfestmachen brennbarer Stoffe und Materialien, zum Seifensieden etc.

Schwefelverbindungen.

Kaliumhydrosulfid KSH, Kaliumsulfhydrat, wird durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff erhalten:

$$KOH + H_2S = KSH + H_2O.$$

In Vacuum verdunstet, krystallisirt es mit $^1/_2$ Molecül Wasser in farblosen Rhomboëdern, die an der Luft zerfliessen.

Bei gegen 200° verliert es das Krystallwasser und schmilzt bei höherer Temperatur zu einer gelblichen Flüssigkeit, die zu einer röthlichen Masse erstarrt. Es besitzt, ähnlich dem Kaliumhydroxyd, alkalische Reaction. Fügt man zu der Lösung des Hydrosulfides die aequivalente Menge Kaliumhydroxyd, so entsteht Kaliumsulfid:

$$KSH + KOH = K_2S + H_2O.$$

Kaliumsulfid K_2S, Schwefelkalium, wird ebenfalls durch Schmelzen von Kaliumsulfat mit Kohle erhalten:

$$SO_4K_2 + 2C = K_2S + 2CO_2.$$

Geschmolzen, erstarrt es zu einer rothen krystallinischen Masse. Aus concentrirter wässeriger Lösung krystallisirt es mit $5H_2O$ in farblosen Prismen, die an der Luft zerfliessen. Die Lösung absorbirt an der Luft Sauerstoff und zersetzt sich in Kaliumhyposulfit und Aetzkali:

$$2K_2S + H_2O + 2O_2 = S_2O_3K_2 + 2KOH.$$

Kaliumhydrosulfid und Kaliumsulfid fällen aus den Lösungen vieler Metallsalze unlösliche Schwefelmetalle. Durch Säuren werden sie unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Kocht man die wässerige Lösung des Kaliumsulfids mit Schwefel, so bilden sich die **Polysulfide** K_2S_3, K_2S_4 und K_2S_5, welche nach dem Schmelzen zu gelbbraunen Massen erstarren. Durch Säuren werden die wässerigen Lösungen der Polysulfide unter Entwicklung von H_2S und Ausscheidung von Schwefel (Schwefelmilch) zersetzt. Die sogenannte Schwefelleber (*Hepar sulfuris*), eine leberbraune Masse, welche in der Medicin Anwendung findet, wird durch Schmelzen von Kaliumcarbonat mit Schwefel erhalten und besteht aus einem Gemenge von Kaliumpolysulfiden mit Kaliumsulfat.

Die wässerige Lösung des Kalium- wie des Natriumsulfides löst einige Schwefelmetalle und bildet mit ihm die Sulfosalze (vgl. S. 214).

Leitet man über erhitztes Kalium einen Strom trocknen Ammoniaks, so bildet sich Kaliumamid NH_2K, als eine dunkelblaue Flüssigkeit, welche zu einer gelblich braunen Masse erstarrt. Durch Wasser wird es in Kaliumhydroxyd und Ammoniak zersetzt. Glüht man Kaliumamid bei Abschluss

von Luft, so entweicht NH_3 und es hinterbleibt Stickstoffkalium NK_3, als ein schwärzlicher, an der Luft selbstentzündlicher Körper.

Erkennung der Kaliumverbindungen. Fast alle Kaliumverbindungen sind in Wasser leicht löslich, mit Ausnahme einiger weniger, welche daher auch zur Charakterisirung und Abscheidung des Kaliums dienen. Fügt man zu der Lösung eines Kaliumsalzes Weinsäure, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium. Platinchlorid ($PtCl_4$) bringt in den Lösungen einen gelben krystallinischen Niederschlag von $PtCl_4.2KCl$ hervor. Bringt man eine Kaliumverbindung in die Flamme einer Spiritus- oder Gaslampe, so färbt sich die Flamme violett. Das Spectrum der Flamme charakterisirt sich durch zwei helle Linien, eine rothe und eine violette (vgl. Spectralanalyse).

Rubidium und Caesium.

Rb = 85,4 Cs = 133.

Rubidium und Caesium sind die vollen Analogen des Kaliums (vgl. S. 263). Sie wurden 1860 von Bunsen und Kirchhoff vermittelst der Spectralanalyse entdeckt. Obgleich nur in sehr geringen Mengen vorkommend, sind dieselben doch in der Natur sehr verbreitet und begleiten häufig das Kalium in vielen Mineralquellen, Salzsoolen und in der Pflanzenasche. Das Mineral Lepidolith enthält 0,5 % Rubidium; in dem sehr seltenen Pollux, einem Silicat von Aluminium und Caesium, sind gegen 30 % Caesiumoxyd enthalten. Das Spectrum des Rubidiums zeichnet sich durch zwei nebeneinanderliegende rothe und zwei violette Linien aus; das Caesium durch zwei sehr scharfe blaue Linien — daher auch die Benennung dieser Elemente.

Mit Platinchlorid bilden Rubidium und Caesium Doppelchloride ($PtCl_4.2RbCl$), welche noch schwerer löslich sind, als das Kaliumplatinchlorid und daher zur Trennung dieser Elemente von Kalium dienen. In freiem Zustande können sie durch Zersetzung der geschmolzenen Chloride vermittelst des galvanischen Stromes abgeschieden werden. Das Rubidium wird ebenfalls durch Glühen seines Carbonats mit Kohle erhalten. Das metallische Rubidium ist von silberweisser Farbe mit einem Stich in's Gelbliche; sein Dampf ist grünlich blau. Das Caesium ist nur mit Quecksilber legirt erhalten worden.

Natrium.

$Na = 23.$

Das Natrium ist in der Natur ausserordentlich verbreitet, namentlich als Chlornatrium im Meerwasser und als Steinsalz; ferner in vielen Silicaten. Das metallische Natrium wurde 1807 von Davy durch Einwirkung eines starken galvanischen Stromes auf geschmolzenes Natriumhydroxyd erhalten. Gegenwärtig wird es, ähnlich dem Kalium, im Grossen durch Glühen eines Gemenges von Natriumcarbonat und Kohle in eisernen Retorten erhalten:

$$CO_3Na_2 + 2C = 2Na + 3CO.$$

Die entwickelten Natriumdämpfe werden in flachen eisernen Vorlagen eigener Construction condensirt, und das verflüssigte Natrium unter Steinöl aufgefangen.

Das Natrium ist seinen äusseren Eigenschaften nach dem Kalium sehr ähnlich. Es schmilzt bei $95^0,6$, destillirt in der Rothgluth und verwandelt sich in einen farblosen Dampf, welcher an der Luft mit hellgelber Flamme brennt. Es oxydirt sich leicht an der Luft und zersetzt Wasser schon in der Kälte, obgleich weniger energisch als Kalium. Wirft man ein Stückchen Natrium auf Wasser, so schwimmt es mit rotirender Bewegung auf der Oberfläche, der entwickelte Wasserstoff wird jedoch nicht entzündet. Verhindert man aber die Bewegung des Natriums, indem man es auf einer Stelle festhält, so erreicht die durch die Reaction freiwerdende Wärme die Entzündungstemperatur des Wasserstoffs und es erscheint wie beim Kalium eine Flamme.

Das Natriumoxyd Na_2O und das Natriumsuboxyd Na_4O sind den entsprechenden Kaliumverbindungen sehr ähnlich, das Hyperoxyd aber ist etwas verschieden. Es wird durch Verbrennen von Natrium in einem Sauerstoffstrom erhalten und besitzt die Formel Na_2O_2. Beim Erhitzen absorbirt es Joddämpfe und bildet die Verbindung Na_2OJ_2 ($Na_2O_2 + J_2 = Na_2OJ_2 + O$), welche in Wasser löslich ist, durch Säuren aber in freies Jod und Natriumsalz zersetzt wird. Es spricht diese Verbindung, wie auch einige andere, für eine Mehrwerthigkeit des Natriums.

Natriumhydroxyd $NaOH$, Natriumhydrat oder Aetznatron, wird ähnlich dem Kaliumhydroxyd durch Kochen

einer Lösung von Natriumcarbonat mit Calciumhydroxyd erhalten:

$$CO_3Na_2 + Ca(OH)_2 = CO_3Ca + 2NaOH.$$

Man gewinnt es jetzt ebenfalls direct bei der Sodafabrication, indem man der Sodaschmelze etwas mehr Kohle zufügt (vgl. Soda).

Das nach dem Schmelzen erstarrte Natriumhydroxyd bildet eine weisse, strahlig krystallinische Masse und ist dem Aetzkali sehr ähnlich. An der Luft zieht es Wasser an, wird feucht und bedeckt sich durch Kohlendioxydaufnahme mit einer weissen Schicht von Natriumcarbonat (Aetzkali zerfliesst vollständig, da das gebildete Kaliumcarbonat ebenfalls zerfliesslich ist). Die wässerige Lösung, Natronlauge genannt, gleicht ganz der Kalilauge. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich bei 0° Krystalle ($NaOH + 3^1/_2H_2O$) aus.

Chlornatrium NaCl, Kochsalz, ist in der Natur äusserst verbreitet. Es findet sich fast überall im Erdboden und in den natürlichen Wässern; im Meerwasser ist es zu 2,7—3,2% enthalten. Als Steinsalz bildet es in vielen Gegenden mächtige Ablagerungen — so namentlich bei Stassfurt und bei Wieliczka in Galizien.

Aus dem Meerwasser wird das Chlornatrium in warmen Gegenden, an den Küsten des Mittelländischen Meeres, nach folgendem Verfahren gewonnen. Man lässt zur Zeit der Fluth Meerwasser in weite flache Bassins (Salzgärten) fliessen, in denen es unter dem Einflusse der Sonnenwärme verdunstet; die Gewinnung beschränkt sich daher auf die warme Jahreszeit. Nach genügender Concentrirung scheidet sich zuerst fast reines Chlornatrium aus, das gesondert gesammelt wird. Später krystallisirt ein Gemenge von Chlornatrium und Magnesiumsulfat, zuletzt Chlorkalium, Chlormagnesium und einige andere Salze (darunter KJ und KBr), deren Trennung in einigen Gegenden einen besonderen Industriezweig bildet. In kalten Gegenden, wie in Norwegen und am Weissen Meer, benutzt man auch zur Salzgewinnung aus dem Meerwasser die Winterkälte. Beim Frieren des Meerwassers, wie auch anderer Lösungen, scheidet sich nämlich fast reines Eis aus; die angereicherte Chlornatriumlösung wird dann versotten.

Die Steinsalzgewinnung wird entweder hüttenmännisch in Schachten betrieben, oder aber, wenn die Lager weniger mächtig und mit anderen Gesteinsarten durchmengt sind, vermittelst eines

Auslaugungsprocesses bewerkstelligt. Man treibt dazu Bohrlöcher in die Erde und lässt in dieselben, oder auch in schon gebildete Höhlungen, Wasser fliessen. Wenn das Wasser sich mit Chlornatrium gesättigt hat, wird es durch Pumpen an die Erdoberfläche gefördert und die Salzsoole dann weiter verarbeitet. In vielen Gegenden, namentlich in Reichenhall in Bayern, fliessen aus der Erde mehr oder weniger gesättigte natürliche Salz- oder Soolquellen. Die Concentrirung der nicht gesättigten Soolen geschieht anfangs auf den sogenannten Gradirhäusern. Es sind das lange, aus Balken aufgeführte Gerüste, welche mit Dornenreisig gefüllt sind. Lässt man auf diese die Salzsoole fliessen, so verbreitet sie sich auf dem Reisig und verdunstet beim Herunterfliessen; die angereicherte Soole sammelt sich in darunterliegende Bassins und wird dann über freiem Feuer eingedampft — Sudsalz.

Das Chlornatrium krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen Würfeln, welche bei langsamer Ausscheidung sich zu hohlen vierseitigen Pyramiden zusammenlegen. In heissem Wasser ist es nur wenig löslicher als in kaltem; 100 Theile Wasser lösen bei 0^0 36 Theile, bei 100^0 39 Theile Kochsalz. Die gesättigte Lösung enthält daher ungefähr 26 Procent Chlornatrium. Das specif. Gewicht der Krystalle beträgt 2,13. Kühlt man die gesättigte Lösung unter 10^0 ab, so scheiden sich grosse monokline Tafeln aus $NaCl + 2H_2O$, welche bei 0^0 das Wasser verlieren und in Würfel zerfallen.

Das gewöhnliche Kochsalz enthält meistens eine geringe Menge von Magnesiumsalzen, in Folge wovon es an der Luft allmählig zerfliesst; das ganz reine Chlornatrium ist nicht hygroskopisch. Beim Erhitzen verknistern die Krystalle, indem mechanisch eingeschlossenes Wasser entweicht. In der Rothgluth schmilzt das Chlornatrium und verdampft bei höherer Temperatur.

Bromnatrium und Jodnatrium krystallisiren bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Molecülen Wasser, welches sie bei 30^0 wieder verlieren.

Natriumchlorat ClO_3Na und Natriumhyperchlorat ClO_4Na sind bedeutend leichter in Wasser löslich, als die entsprechenden Kaliumsalze.

Natriumjodat JO_3Na wird ähnlich dem Kaliumjodat erhalten und krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 3 Molecülen H_2O in seideglänzenden Nadeln. Leitet man durch die erwärmte Lösung des Natriumjodats in Natronlauge Chlorgas, so

krystallisirt beim Erkalten des Hyperjodat $JO\left\{\begin{matrix}(ONa)_2\\(OH)_3\end{matrix}\right.$ (vgl. S. 269), welches durch Auflösen in Salpetersäure in das normale Salz $JO_4Na + 3H_2O$ übergeht.

Natriumsulfat SO_4Na_2, schwefelsaures Natrium, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Krystallwasser und heisst dann Glaubersalz *(Sal mirabile Glauberi)*. Es findet sich in vielen Mineralwässern, und kommt, mit oder ohne Krystallwasser, in grossen Ablagerungen vor — namentlich in Spanien. Man erhält es als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Chlornatrium aus Meerwasser und Salzsoole. In grossen Mengen wird es fabrikmässig durch Erhitzen von Chlornatrium mit Schwefelsäure gewonnen:

$$2NaCl + SO_4H_2 = SO_4Na_2 + 2HCl$$

und dient dann zur Darstellung der Soda (Natriumcarbonat). In letzterer Zeit wird das Natriumsulfat auch durch Umsetzung von Chlornatrium mit Magnesiumsulfat in der Winterkälte gewonnen — ein Verfahren, das namentlich in Stassfurt, wo grosse Mengen von Magnesiumsulfat (Kieserit) vorkommen, betrieben wird.

Das Natriumsulfat krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Wasser, in grossen, farblosen, monoklinen Prismen, welche an der Luft verwittern und in ein weisses Pulver zerfallen. Erhitzt man das Salz auf 33°, so schmilzt es in seinem Krystallwasser; beim weiteren Erhitzen verliert es allmählig alles Wasser, wird dann fest und schmilzt wieder in der Rothgluth. Die Löslichkeit des Glaubersalzes ($SO_4Na_2 + 10H_2O$) zeigt folgendes interressante Verhalten: 100 Theile Wasser lösen bei 0° 12 Theile, bei 18° 48 Theile, bei 25° 100 Theile, bei 30° 200 Theile, bei 33° 327 Theile des wasserhaltigen Salzes. Bei letzterer Temperatur ist die Löslichkeit am grössten; bei weiterer Zunahme der Temperatur nimmt sie allmählig ab: bei 50° lösen 100 Theile Wasser nur 263 Theile, bei 100° — 238 Theile des Salzes. Während gewöhnlich die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, zeigt somit das Glaubersalz ein abweichendes Verhalten. Es erklärt sich dies daraus, dass das Hydrat $SO_4Na_2 + 10H_2O$ selbst in wässeriger Lösung über 33°

sich in Wasser und das wasserfreie Salz SO_4Na_2 zersetzt, welches in Wasser weniger löslich ist. Die Zersetzung findet aber nicht auf einmal, sondern nur allmählig mit steigender Temperatur statt, weshalb auch die Menge des gelösten Salzes allmählig abnimmt. Es liegt somit hier das Stattfinden einer Dissociation in wässeriger Lösung vor. Die bei 33° gesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen und scheidet einen Theil des gelösten Salzes im wasserfreien Zustande, in Gestalt kleiner rhombischer Octaëder aus.

Die Lösung des Glaubersalzes zeigt noch folgendes interessante Verhalten. Lässt man die bei 33° gesättigte Lösung bis zur gewöhnlichen Temperatur und selbst niedriger erkalten, so findet nicht die geringste Krystallausscheidung statt, obgleich das Salz bei niedrigeren Temperaturen bedeutend weniger löslich ist, als bei 33°. Derartige übersättigte Lösungen bilden auch viele anderen Salze, obgleich weniger auffällig als das Glaubersalz. Man kann die übersättigte Lösung des Glaubersalzes schwenken und schütteln, ohne dass Krystallisation erfolgt. Wenn man aber in die Lösung einen Glasstab oder einen anderen festen Körper eintaucht, so erstarrt die ganze Masse plötzlich zu einem Krystallbrei von Glaubersalz. Aehnlich wirken auch die in der Luft schwebenden Staubtheilchen; man muss daher, um die übersättigte Lösung zu erhalten, das Gefäss mit einem Kork- oder Baumwollstopfen schliessen. Durch genaue Untersuchungen ist es festgestellt worden, dass die Krystallisation der übersättigten Glaubersalzlösung stets nur durch die Berührung mit schon fertig gebildeten Glaubersalzkrystallen hervorgerufen wird. Dieselben müssen daher überall in der Luft vorhanden sein, weil nur an der Luft gelegene und nicht gereinigte feste Körper die Krystallisation bewirken. Es wird daher die Bildung eines Glaubersalzkrystalles stets nur durch die Vorherexistenz eines gleichen Krystalles bedingt, — ähnlich wie die Erzeugung von Zellen nur durch Zellen bewirkt wird.

Bei der Krystallisation der übersättigten Glaubersalzlösung wird eine bedeutende Wärmemenge frei, findet daher Erwärmung der Masse statt. Es beruht dies darauf, dass die latente Wärme aller Körper im flüssigen Zustande grösser ist, als im festen. Bei 10° scheiden sich zuweilen aus der übersättigten Glaubersalzlösung von selbst durchsichtige Krystalle $SO_4Na_2 + 7H_2O$ aus. An der Luft und in Berührung mit festen Körpern zerfallen diese Krystalle in wasserfreies Natriumsulfat und in Glaubersalz.

Das Glaubersalz wird in der Medicin als abführendes Mittel gebraucht *(Natrum sulfuricum)* und findet auch in der

Technik eine ausgedehnte Verwendung namentlich zur Glasbereitung und zur Darstellung von Soda.

Das primäre oder saure Natriumsulfat SO_4NaH, saures schwefelsaures Natrium, wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das neutrale Salz oder auf Chlornatrium erhalten ($NaCl + SO_4H_2 = SO_4NaH + HCl$). Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Mol. Wasser und verhält sich dem Kaliumsalz ganz ähnlich.

Die Natriumsalze der schwefligen Säure werden durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die Lösungen von Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat erhalten. Das secundäre Sulfit SO_3Na_2 krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit $7H_2O$; bei Anwesenheit von Natriumhydroxyd, oder beim Erwärmen der Lösung scheidet es sich wasserfrei aus. Das primäre Sulfit SO_3NaH giebt an der Luft Schwefeldioxyd ab und oxydirt sich zu Natriumsulfat.

Natriumhyposulfit $S_2O_3Na_2$, unterschwefligsaures Natrium, wird durch Kochen der wässerigen Lösung von neutralem Natriumsulfit mit Schwefelblumen dargestellt:

$$SO_3Na_2 + S = S_2O_3Na_2.$$

Es krystallisirt mit $5H_2O$ in grossen monoklinischen Prismen, löst sich sehr leicht in Wasser und ist an der Luft etwas zerfliesslich. Bei 56^0 schmilzt es im Krystallwasser, verliert bis 100^0 alles Wasser und zersetzt sich beim weitern Erhitzen in SO_4Na_2 und Na_2S_5. Erhitzt man das trockene Salz an der Luft, so verbrennt das Polysulfid mit bläulicher Flamme. Die wässrige Lösung wird durch Säuren unter Ausscheidung von Schwefeldioxyd und Schwefel zersetzt:

$$S_2O_3Na_2 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S + H_2O.$$

Aehnlich dem Natriumsulfat, vermag es leicht übersättigte Lösungen zu bilden. Das Natriumhyposulfit dient als stark reducirendes Mittel; Chlor, Brom und Jod führt es in die entsprechenden Haloidsalze über:

$$2S_2O_3Na_2 + J_2 = \underset{\text{Tetrathionsaures Natrium.}}{S_4O_6Na_2} + 2NaJ$$

Die Lösung von Jod wird daher durch Natriumhyposulfit sogleich entfärbt. Chlor wirkt etwas anders; es bilden sich Chlornatrium und Schwefelsäure. Auf dieser Reaction beruht

auch die Anwendung des Natriumhyposulfits als Antichlor bei der Chlorbleiche, um das überschüssige Chlor, welches auf die Gewebe zerstörend einwirken würde, zu entfernen. In Folge seiner Eigenschaft, die Halogenverbindungen des Silbers zu lösen, findet es ebenfalls in der Photographie Anwendung.

Natriumcarbonat oder **Soda** CO_3Na_2, kohlensaures Natrium. Dieses für die Technik ausserordentlich wichtige Salz kommt vielfach in der Natur vor. In einigen Gegenden, wie in Ungarn, in Afrika, wittert es aus dem Erdboden aus und findet sich auch in den sogenannten Natronseen (in Egypten, an den Küsten des kaspischen Meeres). Ferner ist es in der Asche vieler Meerespflanzen, namentlich der Algen und Tange und in der der Salzpflanzen enthalten. Diese Pflanzen assimiliren aus dem Boden namentlich Natriumsalze, während die Landpflanzen Kaliumsalze aufnehmen und daher in der Asche Pottasche enthalten. Die Asche der Merrespflanzen (in der Normandie Varec, in England Kelp genannt) diente früher als Hauptmaterial zur Sodagewinnung. Gegenwärtig wird aber die Soda fast ausschliesslich in grossen Mengen aus Chlornatrium dargestellt, nach einem Verfahren, welches 1808 von Leblanc erfunden wurde.

Nach dem Leblanc'schen Verfahren wird das Chlornatrium durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Natriumsulfat verwandelt (Seite 279). Das trockene Natriumsulfat wird dann mit Kohle und Kreide (Calciumcarbonat) gemengt und in Flammöfen geglüht. Bei der hierbei stattfindenden Reaction lassen sich zwei Hauptphasen unterscheiden. Zuerst reducirt die Kohle das Natriumsulfat:

$$SO_4Na_2 + 2C = Na_2S + 2CO_2.$$

Das entstandene Natriumsulfid wirkt dann auf das Calciumcarbonat ein und bildet Schwefelcalcium und Natriumcarbonat:

$$Na_2S + CO_3Ca = CaS + CO_3Na_2.$$

Zugleich wird durch die hohe Temperatur ein Theil des Calciumcarbonats in Calciumoxyd und Kohlendioxyd zersetzt, welches mit glühender Kohle Kohlenoxyd bildet; das Auftreten von Kohlenoxyd, welches mit bläulicher Flamme brennt, bezeichnet das Ende der Einwirkung. Als Hauptprodukte

erhält man daher in der Sodaschmelze Natriumcarbonat, Schwefelcalcium und Calciumoxyd; ausserdem noch verschiedene andere Schwefelsalze in geringer Menge. Die Schmelze wird sodann mit heissem Wasser ausgelaugt; das Natriumcarbonat löst sich auf und es hinterbleibt eine in Wasser unlösliche Verbindung von Calciumsulfid mit Calciumoxyd (CaO.2CaS) — der Sodarückstand. Durch Verdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes erhält man die verkäufliche rohe calcinirte Soda, welche verschiedene Beimengungen, darunter Natriumhydroxyd, enthält. Letzteres bildet sich durch Einwirkung von überschüssiger Kohle auf Natriumcarbonat: $CO_3Na_2 + C = Na_2O + 2CO$. Indem man absichtlich der Schmelze mehr Kohle zusetzt, gewinnt man neben Natriumcarbonat auch Natriumhydroxyd. Zur Reinigung der rohen Soda wird sie aus Wasser umkrystallisirt; es scheiden sich grosse durchsichtige Krystalle $CO_3Na_2 + 10H_2O$ aus — krystallisirte Soda —; in der Lösung hinterbleibt Natriumhydroxyd.

Beträchtliche Mengen Soda werden gegenwärtig auch aus dem Kryolith gewonnen, einer Verbindung von Fluoraluminium mit Fluornatrium $AlFl_3.3NaFl$, welche in Island in grossen Ablagerungen vorkommt. Der gepulverte Kryolith wird mit gebranntem Kalk geglüht: es bilden sich unlösliches Fluorcalcium und eine in Wasser leicht lösliche Verbindung von Aluminiumoxyd mit Natriumoxyd, welche Natriumaluminat genannt wird (vgl. Aluminium):

$$2(AlFl_3.3NaFl) + 6CaO = 6CaFl_2 + Al_2O_3.3Na_2O.$$

Die Masse wird mit Wasser ausgelaugt und durch die Lösung Kohlendioxyd geleitet, wobei Aluminiumhydroxyd gefällt wird und Natriumcarbonat in Lösung übergeht:

$$Al_2O_3.3Na_2O + 3H_2O + 3CO_2 = Al_2(OH)_6 + 3CO_3Na_2.$$

In letzterer Zeit kommt noch ein drittes Verfahren zur Sodabereitung in Anwendung. Es beruht auf der Umsetzung einer Lösung von Chlornatrium mit primärem Ammoniumcarbonat beim Erhitzen unter hohem Druck:

$$NaCl + CO_3(NH_4)H = CO_3NaH + NH_4Cl.$$

Das in Wasser schwer lösliche primäre Natriumcarbonat scheidet sich aus der Lösung aus, während Chlorammonium gelöst bleibt und vermittelbst Calciumcarbonat wieder in Ammoniumcarbonat übergeführt werden kann. Auf diese Weise genügt ein und dieselbe Menge Ammoniumcarbonat zur Ueberführung einer unbegrenzten Menge von Chlornatrium in Soda. Die technischen Schwie-

rigkeiten, welche anfangs der Ausbreitung dieses in chemischer Beziehung so einfachen Processes sich entgegenstellten, sind jetzt grössentheils beseitigt und es steht zu erwarten, dass der sogenannte Ammoniakprocess der Sodabereitung den Leblanc'schen Process wenigstens theilweise verdrängen wird.

Das Natriumcarbonat krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Wasser ($CO_3Na_2 + 10 H_2O$) in grossen monoklinen Prismen, welche an der Luft verwittern und in ein weisses Pulver zerfallen. Es schmilzt bei 50° in seinem Krystallwasser und scheidet beim weitern Erhitzen ein pulverförmiges Hydrat $CO_3Na_2 + H_2O$ aus, welches bei 100° alles Wasser verliert. Bei 30—50° krystallisiren aus der wässerigen Lösung rhombische Prismen von der Zusammensetzung $CO_3Na_2 + 7H_2O$. Das wasserfreie Salz absorbirt an der Luft Wasser, ohne aber zu zerfliessen. In der Rothglühhitze schmilzt es und verflüchtigt sich etwas bei sehr hoher Temperatur. 100 Theile Wasser lösen bei 0° 15 Theile, bei 38° 138 Theilc des trockenen Salzes. Bei höhern Temperaturen ist die Löslichkeit eine geringere, was, wie beim Natriumsulfat, durch die Bildung weniger löslicher niederer Hydrate bedingt wird. Das Natriumcarbonat besitzt stark alkalische Reaction; Säuren scheiden aus ihm Kohlendioxydgas aus.

Das **primäre Natriumcarbonat** CO_3NaH, gewöhnlich doppelt kohlensaures Natron oder *Natrum bicarbonicum* genannt, entsteht durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf das wasserhaltige secundäre Natriumcarbonat:

$$CO_3Na_2 + CO_2 + H_2O = 2CO_3NaH.$$

Es krystallisirt ohne Wasser in kleinen monoklinen Tafeln, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 10—11 Theilen Wasser und besitzt schwach alkalische Reaction. Beim Erhitzen und beim Kochen der Lösung geht es unter Ausscheidung von Kohlendioxyd in das secundäre Carbonat über. Beim raschen Eindampfen der Lösung scheiden sich kleine monokline Prismen des sogenannten anderthalbfach-kohlensauren Natriums $C_3O_8Na_4 + 3H_2O$ aus, welches sich auch in den Natronseeen Ungarns und Egyptens absetzt.

Natriumnitrat NO_3Na, salpetersaures Natrium, Chilisalpeter, kommt in grossen Ablagerungen in Peru vor. Es

krystallisirt in Rhomboëdern, die dem Würfel nahe stehen und heisst daher auch cubischer Salpeter. In Wasser ist es etwas leichter löslich als der Kalisalpeter. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und ist daher zur Schiesspulverbereitung nicht geeignet. Im Uebrigen verhält es sich dem Kaliumnitrat ganz ähnlich. Es dient hauptsächlich zur Darstellung von Salpetersäure und namentlich von Kaliumsalpeter (Seite 274).

Natriumphosphate. Die Natriumsalze der Phosphorsäure sind weniger löslich und krystallisiren besser als die Kaliumsalze. Das Trinatriumphosphat PO_4Na_3 wird durch Sättigen von 1 Mol. Phosphorsäure mit 3 Mol. Natriumhydroxyd erhalten und krystallisirt mit 12 Mol. Wasser in sechsseitigen Prismen. Es reagirt stark alkalisch, absorbirt an der Luft Kohlendioxyd und verwandelt sich in das secundäre Salz.

Dinatriumphosphat PO_4Na_2H ist von den Natriumphosphaten das beständigste und wird daher gewöhnlich im Laboratorium gebraucht (Natrum phosphoricum). Man erhält es durch Sättigen von Phosphorsäure mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction. Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit $12H_2O$ in grossen monoklinen Prismen, welche an der Luft schnell verwittern. Es löst sich in 4 Theilen Wasser und zeigt schwach alkalische Reaction. Die Lösung absorbirt reichlich Kohlendioxyd, ohne sich aber dadurch zu verändern. Beim Erhitzen verliert es Wasser, schmilzt gegen 300° und verwandelt sich in Natriumpyrophosphat $P_2O_7Na_4$, das mit $10H_2O$ krystallisirt, und beim Kochen mit Salpetersäure in primäres Natriumphosphat übergeht.

Das primäre oder Mononatriumphosphat PO_4NaH_2 krystallisirt mit 1 Mol. Wasser und zeigt saure Reaction. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser und geht bei 200° in Dinatriumpyrophosphat $P_2O_7Na_2H_2$ über, welches bei 240° Natriummetaphosphat PO_3Na bildet: $P_2O_7Na_2H_2 = 2PO_3Na + H_2O$. Je nach den Bedingungen des Schmelzens und Abkühlens erhält man verschiedene Modificationen des Natriummetaphosphats, welche wahrscheinlich polymer sind, entsprechend den Formeln $P_2O_6Na_2$, $P_3O_9Na_3$ etc.

Schmilzt man Natriummetaphosphat mit Metalloxyden, so lösen sich letztere auf und es entstehen Salze der Orthophosphorsäure, z. B.:

$$PO_3Na + CaO = PO_4NaCa.$$

Man erhält so mit verschiedenen Metallen charakteristisch gefärbte Gläser (Phosporsalzperlen), welche bei Löthrohrversuchen zur Nachweisung der resp. Metalle dienen.

Die Salze der Arsensäure sind denen der Phosphorsäure ganz analog. Von den antimonsauren Salzen erwähnen wir das Dinatrium-pyroantimonat $Sb_2O_7Na_2H_2 + 6H_2O$, welches in kaltem Wasser unlöslich ist.

Natriumborat, borsaures Natrium. Die normalen Salze der Borsäure $B(OH)_3$ und Metaborsäure BO.OH (vgl. Seite 236) sind wenig beständig. Die gewöhnlichen Borate der Alkalimetalle leiten sich von einer Tetraborsäure $B_4O_7H_2$ ab, welche durch Condensation von 4 Molecülen der normalen Borsäure entsteht:

$$4B(OH)_3 - 5H_2O = B_4O_7H_2.$$

Das wichtigste unter diesen Salzen ist der Borax, welcher bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Wasser in grossen monoklinen Prismen krystallisirt: $B_4O_7Na_2 + 10H_2O$. Der Borax kommt natürlich in einigen Seen Thibets vor, von wo er früher unter dem Namen Tinkal importirt wurde. Gegenwärtig stellt man ihn künstlich durch Kochen oder Schmelzen von Borsäure mit Natriumcarbonat dar. Die Krystalle lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 14 Theilen, bei 100^0 in $^1/_2$ Theil Wasser; die Lösung besitzt schwach alkalische Reaction. Aus der auf 70^0 erwärmten Lösung krystallisiren Octaëder des regulären Systems von der Zusammensetzung $B_4O_7Na_2 + 5H_2O$ — octaëdrischer Borax. Beim Erhitzen blähen sich beide Salze stark auf, verlieren Wasser und bilden eine weisse poröse Masse (gebrannter Borax), welche bei der Rothgluth zu einer durchsichtigen glasartigen Masse $B_4O_7Na_2$ schmilzt. Dieselbe löst beim Schmelzen viele Metalloxyde und bildet mit ihnen durchsichtige Gläser (Boraxperlen), welche häufig charakteristische Färbungen besitzen; so geben Kupfersalze ein blaues, Chromoxydsalze ein grünes Glas. Es dient daher das Boraxglas

bei Löthrohrversuchen zur Nachweisung einiger Metalle. Auf derselben Eigenschaft Metalloxyde aufzulösen beruht ebenfalls die Anwendung des Borax zum Zusammenschmelzen und Löthen von Metallen.

Natriumsilicat, Natron-Wasserglas, ist dem Kaliumsilicat ganz ähnlich und wird am einfachsten durch Schmelzen von Quarzsand mit Natriumsulfat und Kohle erhalten.

Die Schwefelverbindungen des Natriums sind ebenfalls denen des Kaliums ganz analog.

Erkennung der Natriumverbindungen. Fast alle Natriumsalze sind in Wasser leicht löslich, mit Ausnahme des Natriumpyroantimonats $Sb_2O_7Na_2H_2$, welches daher zur Fällung des Natriums aus seinen Salzen dienen kann. Bringt man Natriumverbindungen in die farblose Gasflamme, so wird dieselbe intensiv gelb gefärbt. Das Spectrum der Natriumflamme charakterisirt sich durch eine sehr helle gelbe Linie, welche bei starker Vergrösserung sich in zwei Linien spaltet.

Lithium.

Li = 7.

Das Lithium kommt in der Natur nur in sehr geringer Menge vor, ist aber ziemlich verbreitet und findet sich in einigen Mineralquellen und in vielen Pflanzenaschen, namentlich in der des Tabacks und der Runkelrübe.

Das metallische Lithium wird aus dem Chlorlithium mittelst des galvanischen Stromes abgeschieden und stellt ein weiches, silberweisses Metall vor, welches Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Sein specif. Gewicht beträgt 0,59; es ist das leichteste von allen Metallen, welches selbst auf Naphta schwimmt. Es schmilzt bei 180^0 und brennt mit intensivem weissem Licht.

Die Salze des Lithiums sind denen des Natriums sehr ähnlich. **Chlorlithium** LiCl krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei in regulären Octaëdern, unter 10^0 aber mit 2 Mol. Wasser; es zerfliesst an der Luft.

Lithiumphosphat PO_4Li_3 und **Lithiumcarbonat** CO_3Li_2 sind in Wasser schwer löslich und werden daher aus den Lösungen der Lithiumsalze durch Natriumphosphat, resp. Natriumcarbonat gefällt. Bei starker Glühhitze verliert das Carbonat etwas Kohlendioxyd. Nach diesen beiden Salzen nähert sich das Lithium den Metallen der Calciumgruppe (vgl. Seite 264). Die Lithiumverbindungen färben die Flamme carmoisinroth; das Spectrum derselben zeigt eine intensive rothe Linie.

Ammoniumverbindungen.

Wir sahen (S. 114), dass das Ammoniak sich direct mit den Säuren zu salzartigen Verbindungen vereinigt, welche den Metallsalzen, speciell den Kaliumsalzen, sehr ähnlich sind; mit letzteren sind sie auch meistens isomorph. Die einwerthige Gruppe NH_4, welche in diesen Verbindungen die Rolle eines Metalles spielt, heisst Ammonium, und die Ammoniakverbindungen — Ammoniumverbindungen. Der metallische Charakter der Gruppe NH_4 wird durch die Existenz des Ammoniumamalgames bestätigt, welches seinem äusseren Ansehen nach dem Natrium- und Kaliumamalgam sehr ähnlich ist. Man erhält das Ammoniumamalgam durch Einwirkung eines galvanischen Stromes auf Chlorammonium NH_4Cl, indem man die negative Platinelectrode in die in einem Salmiakstück gemachte Vertiefung taucht, welche mit Quecksilber gefüllt ist. Es scheidet sich dann, ganz wie bei der Zersetzung des Chlorkaliums oder Chlornatriums, am negativen Pol das Metall — das Ammonium aus, welches mit dem Quecksilber ein Amalgam bildet. Man erhält das Amalgam auch, wenn man Natriumamalgam mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium übergiesst:

$$\underset{\text{Natriumamalgam}}{(Hg + Na)} \text{ und } NH_4Cl \text{ geben } \underset{\text{Ammoniumamalgam}}{(Hg + NH_4)} \text{ und } NaCl$$

Das Ammoniumamalgam bildet eine sehr voluminöse Masse von metallischem Aussehen. Es ist sehr unbeständig und zersetzt sich schnell in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff.

Indem es sich in Wasser löst, bildet das Ammoniak eine stark alkalische Lösung; es liegen jedoch keine Anhaltspunkte vor, in der Lösung die Existenz von Ammonium-

hydroxyd ($NH_4.OH$) anzunehmen. Dagegen existiren organische Derivate des Ammoniumhydroxyds, in welchen der Wasserstoff des Ammoniums durch Kohlenwasserstoffgruppen ersetzt ist, so z. B. Tetramethylammoniumhydroxyd $N(CH_3)_4.OH$. Es sind das dicke Flüssigkeiten, von stark basischer Reaction, welche durchaus dem Kalium- und Natriumhydroxyd ähnlich sind.

Chlorammonium NH_4Cl, Salmiak, findet sich zuweilen in vulkanischen Gegenden, und wurde früher durch trockene Destillation von Kameelmist gewonnen (*Sal ammoniacum*). Gegenwärtig stellt man es fast ausschliesslich durch Sättigen des auf den Gasfabriken erhaltenen Ammoniakwassers mit Salzsäure dar. Die Lösung wird zur Trockniss verdampft und der Rückstand in eisernen Gefässen erhitzt, wobei der Salmiak als compacte faserige Masse sublimirt. Er löst sich in 2,7 Theile kalten und in 1 Theil siedenden Wassers und krystallisirt aus der Lösung in kleinen, meist federartig gruppirten Octaëdern oder Würfeln von scharf salzigem Geschmack. Beim Erhitzen sublimirt das Chlorammonium ohne zu schmelzen, wobei es eine Dissociation in NH_3 und HCl erleidet, die sich beim Abkühlen wieder zu Salmiak vereinigen. Die Dissociation ist bei 350^0 vollständig und beträgt dann die Dampfdichte 13 ($H = 1$), entsprechend der Dampfdichte eines Gemenges gleicher Molecüle NH_3 (8,5) und HCl (17,7). Eine ähnliche Zersetzung erleidet das Chlorammonium beim Kochen seiner Lösung: es entweicht Ammoniak und die Lösung enthält etwas freie Salzsäure.

Ammoniumsulfat $SO_4(NH_4)_2$, schwefelsaures Ammonium, wird durch Sättigen des Ammoniakwassers der Gasfabriken mit Schwefelsäure gewonnen. Es krystallisirt ohne Wasser in rhombischen Prismen, die in 2 Theilen kalten und in 1 Theil heissen Wassers löslich sind. Es schmilzt bei 140^0 und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen in Ammoniak, Stickstoff, Wasser und Ammoniumsulfit.

Ammoniumnitrat $NO_3.NH_4$, salpetersaures Ammonium, ist mit Kaliumnitrat isomorph und zerfliesst an der Luft. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich dann in Stickstoffoxydul und Wasser (Seite 202).

Ammoniumnitrit $NO_2.NH_4$, salpetrigsaures Ammonium, findet sich in geringer Menge in der Luft, und bildet sich bei der Einwirkung electrischer Funken auf feuchte Luft und bei der Oxydation des Phosphors. Man erhält es durch Sättigen von wässerigem Ammoniak mit salpetriger Säure, — in ganz reinem Zustande durch Zersetzen von Silber- oder Bleinitrit mit Chlorammonium. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Stickstoff und Wasser (S. 99).

Ammoniumcarbonat, kohlensaures Ammonium. Das neutrale oder secundäre Salz $CO_3(NH_4)_2$ scheidet sich als krystallinisches Pulver aus, wenn man durch die concentrirte Lösung des sogenannten anderthalbfach kohlensauren Ammoniums Ammoniakgas durchleitet. Es scheidet an der Luft Ammoniak aus und verwandelt sich in das primäre oder saure Salz $CO_3(NH_4)H$, welches beim Erhitzen auf 58° in CO_2, NH_3 und H_2O zerfällt.

Das gewöhnlich im Handel vorkommende sogenannte anderthalbfach-kohlensaure Ammoniak $C_3O_8(NH_4)_4 + H_2O$ bildet sich bei der Verwesung vieler stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen, wie z. B. des Harns, und wurde früher durch trockene Destillation von Knochen, Horn, Klauen und anderen thierischen Substanzen dargestellt (Hirschhornsalz). Gegenwärtig gewinnt man es durch Erhitzen eines Gemenges von Chlorammonium oder Ammoniumsulfat mit Calciumcarbonat. Es sublimirt dann als eine weisse, durchscheinende, harte Masse, welche an der Luft Ammoniak und Kohlendioxyd ausscheidet und in ein weisses Pulver von primärem Ammoniumcarbonat zerfällt.

Das primäre Ammoniumcarbonat $CO_3(NH_4)H$, durch Verwittern der beiden ersten Salze erhalten, bildet ein weisses geruchloses Pulver, das in Wasser schwieriger löslich ist. In wässeriger Lösung verliert es allmählich Kohlendioxyd und verwandelt sich in das secundäre Carbonat.

Ammoniumphosphate. Unter den Ammoniumsalzen der Phosphorsäure ist das wichtigste das secundäre Ammonium-Natrium-Phosphat $PO_4(NH_4)NaH + 4H_2O$, gewöhnlich einfach Phosphorsalz genannt. Es findet sich im Guano und im faulenden Harn. Man erhält es durch Krystallisation eines Gemenges von Dinatriumphosphat und Salmiak:

$$PO_4Na_2H + NH_4Cl = PO_4(NH_4)NaH + NaCl.$$

Es bildet grosse, durchsichtige, monokline Krystalle. Beim Erhitzen schmilzt es, scheidet Wasser und Ammoniak aus und bildet ein durchsichtiges Glas von Natriummetaphosphat PO_3Na (vgl. S. 285). Es dient daher das Phosphorsalz bei Löthrohrversuchen zur Nachweisung verschiedener Metalle.

Das tertiäre Ammoniumphosphat $PO_4(NH_4)_3$ scheidet sich beim Mischen concentrirter Lösungen von Phosphorsäure und Ammoniak krystallinisch ab. Beim Trocknen verliert es Ammoniak und geht in das secundäre Salz $PO_4(NH_4)_2H$ über, welches beim Kochen seiner Lösung das primäre Salz $PO_4(NH_4)H_2$ bildet.

Ammoniumsulfid $(NH_4)_2S$, Schwefelammonium, entsteht beim Mischen von 1 Volum H_2S mit 2 Vol. NH_3 bei -18^0, als eine weisse krystallinische Masse, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

Ammoniumhydrosulfid $(NH_4)HS$, Ammoniumsulfhydrat, scheidet sich krystallinisch aus, wenn man durch eine alkoholische Ammoniaklösung Schwefelwasserstoff leitet. In wässeriger Lösung wird es durch Sättigen von wässerigem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff erhalten. Die Lösung ist anfangs farblos, färbt sich aber beim Stehen an der Luft gelb, indem durch Einwirkung des Sauerstoffs Ammoniumpolysulfide $(NH_4)_2S_n$ entstehen. Einfacher erhält man das sog. gelbe Schwefelammonium durch Auflösen von Schwefel in der farblosen Lösung des Hydrosulfides. Beide Lösungen werden in Laboratorien zu analytischen Zwecken häufig verwendet.

Erkennung der Ammoniumverbindungen. Alle Ammoniumsalze sind flüchtig und zersetzen sich beim Erhitzen. Die Alkalien und andere Basen scheiden aus ihnen Ammoniak aus, welches leicht am Geruch und an der blauen Färbung rothen Lackmuspapiers erkannt werden kann. Platinchlorid bringt in den Lösungen der Ammoniumsalze einen schwerlöslichen, gelben krystallinischen Niederschlag von Ammoniumchlorplatinat $PtCl_4.2NH_4Cl$ hervor. Durch Weinsäure wird primäres weinsaures Ammonium gefällt.

Die zweite Gruppe des periodischen Systems umfasst die vorzugsweise zweiwerthigen Metalle, welche Verbindungen nur nach dem zweiwerthigen Typus bilden und in ihrem ganzen Verhalten viele Analogien aufweisen. Dieselben scheiden sich deutlich in folgende zwei Untergruppen von noch grösserer Analogie. Zur ersten gehören Calcium, Strontium und Baryum, welche ihren stark basischen Eigenschaften nach sich den Elementen der Kaliumgruppe nähern. Die zweite Untergruppe umfasst die Metalle Beryllium, Magnesium, Zink und Cadmium, welche von den Alkalimetallen etwas entfernter stehen. Beryllium und Magnesium stehen zu den Elementen der Calciumgruppe ganz in derselben Beziehung, wie Natrium und Lithium zu den Elementen der Kaliumgruppe.

Gruppe der Erdalkalimetalle.

Calcium.	**Strontium.**	**Baryum.**
Ca = 40.	Sr = 87,5.	Ba = 137.

Die Metalle dieser Gruppe werden Erdalkalimetalle genannt, weil ihre Oxyde ihren Eigenschaften nach sich einerseits an die Oxyde der Alkalimetalle, anderseits an die eigentlichen Erden (Thonerde — Aluminiumoxyd) anschliessen. Dieselben weisen in ihren Eigenschaften eine ähnliche Gradation auf, wie die Elemente der Kaliumgruppe und stehen ihre Atomgewichte in einer ganz ähnlichen Beziehung zu einander. Mit der Erhöhung des Atomgewichtes nimmt ihre chemische Energie und ihre Basicität zu. Das Baryum zersetzt Wasser energischer und oxydirt sich leichter, als Strontium und Calcium. Dem entsprechend ist das Baryumhydroxyd eine stärkere Base; es löst sich ziemlich leicht in Wasser, zersetzt sich nicht beim Glühen und absorbirt an der Luft sehr rasch Kohlendioxyd. Auch das Baryumcarbonat ist sehr beständig, schmilzt in der Weissglühhitze und entwickelt nur wenig Kohlendioxyd. Das Calciumhydroxyd ist dagegen viel schwerer in Wasser löslich und zersetzt sich beim Glühen in Wasser und Calciumoxyd; auch das Calciumcarbonat wird beim Glühen in Kohlendioxyd und Calciumoxyd zersetzt. Das Strontium steht

seinem ganzen Charakter nach in der Mitte zwischen Baryum und Calcium.

Während somit die Erdalkalimetalle im freien Zustande und in ihren Hydroxyden den Alkalimetallen ähnlich sind, unterscheiden sie sich von denselben wesentlich durch die Unlöslichkeit ihrer kohlensauren und phosphorsauren, und noch mehr der schwefelsauren Salze. Das Baryumsulfat ist in Wasser und Säuren nahezu unlöslich, während das Calciumsulfat sich in 400 Theilen Wasser löst; das Strontiumsulfat steht zwischen beiden Salzen in der Mitte.

Die Metalle dieser Gruppe bilden keine flüchtigen Verbindungen und sind ihre specifischen Wärmen noch nicht bestimmt worden. Da nun die Bestimmung der Dampfdichten der Elemente oder ihrer flüchtigen Verbindungen, ferner die Feststellung der specifischen Wärme der metallischen Elemente die beiden einzigen directen Mittel zur Ableitung der wahren Atomgewichte darbieten, so wäre es zulässich, die Atomgewichte der Elemente der Calciumgruppe gleich ihren Aequivalentgewichten zu setzen ($Ca = 20$, $\overset{I}{Ca}Cl$). Die grosse Analogie aber ihrer Verbindungen mit denen der Metalle der Magnesiumgruppe, namentlich ihr Isomorphismus, spricht mit grosser Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Metalle der Calciumgruppe zweiwerthig und die jetzt angenommenen verdoppelten Atomgewichte die wahren sind.

Calcium.

$Ca = 40.$

Das Calcium gehört zu den auf der Erdoberfläche am meisten verbreiteten Elementen. Als Calciumcarbonat (*Kalkstein*, *Marmor*, *Kreide*) und Calciumsulfat (*Gyps*, *Alabaster*) bildet er mächtige Ablagerungen in allen geschichteten Formationen. Als Calciumphosphat bildet er den *Phosphorit*, als Fluorcalcium den *Flussspath*, welche beide in ausgedehnten Lagern vorkommen. Als Silicat findet er sich in den meisten älteren krystallinischen Gebirgsarten.

Das metallische Calcium wird durch Electrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium erhalten; ferner durch Erhitzen von Jodcalcium mit Natrium oder von Chlorcalcium mit Natrium und Zink. Obgleich die Affinität des Calciums zum

Sauerstoff schwächer ist, als die der Alkalimetalle, so lässt sich das Calciumoxyd (wie auch BaO und SrO) nicht durch Glühen mit Kohle, Eisen oder Natrium reduciren, — was wahrscheinlich durch die Nichtschmelzbarkeit des Calciumoxydes bedingt wird.

Das Calcium ist ein gelbes, glänzendes Metall vom specif. Gewicht 1,55—1,6. An trockener Luft ist es ziemlich beständig, in feuchter bedeckt es sich mit einer Schicht von Calciumhydroxyd. Wasser zersetzt es ziemlich energisch. Es schmilzt in der Rothglühhitze und verbrennt an der Luft mit hellleuchtendem gelbem Licht.

Calciumoxyd CaO, oder Kalk, kann in reinem Zustande durch Glühen von Calciumnitrat oder Calciumcarbonat erhalten werden. Im Grossen gewinnt man ihn durch Glühen von gewöhnlichem Kalkstein oder Marmor (CO_3Ca) in Kalköfen (gebrannter Kalk). Er bildet eine grauweisse amorphe Masse, welche selbst bei den höchsten Temperaturen nicht schmelzbar ist. Richtet man auf ein Stück Kalk die Knallgasflamme, so strahlt es ein äusserst intensives weisses Licht aus (Drummond's Kalklicht). An der Luft zieht das Calciumoxyd Wasser und Kohlendioxyd an und verwandelt sich in Calciumcarbonat. Mit Wasser vereinigt sich der gebrannte Kalk unter starker Erhitzung und zerfällt in ein weisses voluminöses Pulver von Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$ — gelöschter Kalk.

Wenn der Kalkstein eine grössere Menge von Thon, Magnesiumcarbonat oder anderer Bestandtheile enthält, so löscht sich der aus ihm gebrannte Kalk nur schwierig und wird magerer Kalk genannt, zum Unterschied von reinem fetten Kalk, welcher mit Wasser leicht zu einem Pulver zerfällt.

Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$, gelöschter Kalk, bildet ein weisses lockeres Pulver, welches mit Wasser einen dicken Brei giebt — Kalkmilch. Es löst sich nur schwierig in kaltem Wasser (1 Theil in 760 Theile), aber noch schwieriger in warmem Wasser; die in der Kälte gesättigte Lösung (Kalkwasser) trübt sich daher beim Erwärmen. Die Lösung reagirt stark alkalisch. An der Luft zieht Calciumhydroxyd Kohlensäure an und bildet Calciumcarbonat. In der Rothglühhitze zersetzt es sich in Calciumoxyd und Wasser.

Der gelöschte Kalk dient zur Darstellung des gewöhnlichen **Mörtels**, eines breiartigen Gemenges von Calciumhydroxyd, Wasser und Quarzsand. Das Erhärten des Mörtels an der Luft beruht hauptsächlich darauf, dass das Calciumhydroxyd sich mit dem Kohlendioxyd der Luft zu Calciumcarbonat verbindet; zugleich bildet sich durch die Einwirkung des Calciumhydroxyds auf die Kieselerde des Sandes Calciumsilicat, wodurch die Festigkeit des Mörtels mit der Zeit zunimmt.

Der **hydraulische Mörtel** oder **Cement** wird durch gelindes Brennen eines Gemenges von Kalkstein oder Kreide mit Thon (Aluminiumsilicat) und Quarzpulver gewonnen. Rührt man die gepulverte gebrannte Masse mit Wasser an, so erhärtet sie sehr rasch zu einer festen Masse, welche durch Wasser nicht gelöst wird. Einige natürlich vorkommende Kalksteine, welche gegen 20⁰/₀ Thon enthalten, geben ohne weitere Beimengungen nach dem Brennen hydraulischen Mörtel. Die Zusammensetzung der Cemente ist verschieden, daher auch der Prozess ihrer Erhärtung; derselbe beruht hauptsächlich auf der Bildung von Calcium- und Aluminiumsilicaten.

Calciumhyperoxyd CaO_2 wird als Hydrat in krystallinischen Blättchen gefällt, wenn man zu der Lösung von Baryumhyperoxyd in verdünnter Salzsäure (also zu Wasserstoffhyperoxyd) Kalkwasser hinzufügt; dasselbe ist sehr unbeständig.

Die Halogenverbindungen des Calcium werden wie die der anderen Metalle durch Auflösen des Oxydes oder Carbonates in den Haloidsäuren dargestellt. Sie bilden sich ferner durch directe Vereinigung von Calcium mit den Halogenen; Calcium brennt in den Dämpfen von Chlor, Brom und Jod. In der Technik wird das Chlorcalium häufig als Nebenprodukt gewonnen, so bei der Darstellung von Ammoniak.

Chlorcalcium $CaCl_2$ krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit 6 Mol. H_2O in grossen, durchsichtigen, sechsseitigen Prismen, die an der Luft zerfliessen. Im luftverdünnten Raum verliert es $4H_2O$. Beim Erhitzen schmilzt es im Krystallwasser, verliert Wasser, wird aber erst über 200^0

ganz wasserfrei und bildet dann eine weisse poröse Masse. Das trockene Salz schmilzt in der Rothgluth und erstarrt zu einer krystallinischen Masse, welche sehr energisch Wasser anzieht und daher zum Trocknen von Gasen und Flüssigkeiten benutzt wird. Das trockene Chlorcalcium absorbirt ebenfalls Ammoniak und bildet damit die Verbindung $CaCl_2.8NH_3$. Das krystallisirte wasserhaltige Salz löst sich in Wasser unter starker Temperaturerniedrigung; beim Mischen mit Schnee oder Eis fällt die Temperatur auf -48^0. Schmilzt man das trockene Chlorcalcium an der Luft, so zersetzt es sich theilweise in Calciumoxyd und Chlorwasserstoff.

Bromcalcium und Jodcalcium sind dem Chlorcalcium sehr ähnlich.

Fluorcalcium $CaFl_2$ findet sich in der Natur als Flussspath in grossen Würfeln oder Octaëdern krystallisirt, wie auch in derben Massen, die häufig durch Beimengungen gefärbt sind. In geringer Menge findet es sich in der Pflanzenasche, in den Knochen und im Schmelz der Zähne. Fügt man zu der Lösung von Chlorcalcium ein lösliches Fluorsalz, so scheidet sich das unlösliche Fluorcalcium in Gestalt eines voluminösen Niederschlages aus.

Das Fluorcalcium ist in Wasser ganz unlöslich und wird nur durch starke Säuren zersetzt. Es schmilzt sehr leicht in der Rothgluth und dient daher als Flussmittel beim Verschmelzen von Erzen. Durch Erhitzen oder durch Insolation wird es stark phosphorescirend.

Calciumhypochlorit $(ClO)_2Ca$, unterchlorigsaures Calcium, ist in reinem Zustande nicht bekannt. Der sog. Bleichkalk oder Chlorkalk besteht aus einem Gemenge von Calciumhypochlorit und Chlorcalcium mit einer geringern oder grössern Menge von Calciumhydroxyd. Behandelt man das Gemenge mit Wasser, so lösen sich die beiden erstern Salze, während der Aetzkalk grösstentheils zurückbleibt. Man giebt auch dem Chlorkalk die Constitutionsformel $Ca\begin{cases}Cl\\OCl\end{cases}$.

Der Chlorkalk wird durch Ueberleiten von Chlorgas über gelöschten Kalk bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Nach Analogie mit der Einwirkung von Chlor auf Kalium- oder

Natriumhydroxyd lässt sich die Reaction beim Calciumhydroxyd durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Darnach müsste der vollständig mit Chlor gesättigte Chlorkalk 40% Chlor enthalten — was aber nie stattfindet, da stets ein Theil des Calciumhydroxyds unverändert bleibt.

Der Chlorkalk stellt ein weisses lockeres Pulver von chlorähnlichem Geruch dar. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und wirkt bleichend. An der Luft zersetzt sich der Chlorkalk, indem das Kohlendioxyd der Luft unterchlorige Säure freimacht. Auch in geschlossenen Gefässen zersetzt er sich allmählich unter Entwicklung von Sauerstoff; die Zersetzung wird durch Sonnenlicht und Wärme beschleunigt und kann explosionsartig auftreten. Man muss daher den Bleichkalk in nicht fest geschlossenen Gefässen an einem dunklen, kühlen Orte aufbewahren.

Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure entwickeln aus dem Bleichkalk Chlor, und zwar doppelt so viel, als das im Bleichkalk befindliche Calciumhypochlorit Chlor enthält:

$$(ClO)_2Ca + 4HCl = CaCl_2 + 2H_2O + 2Cl_2.$$

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure nimmt das im Chlorkalk befindliche Chlorcalcium an der Reaction Antheil:

$$(ClO)_2Ca + CaCl_2 + 2SO_4H_2 = 2SO_4Ca + 2Cl_2 + 2H_2O.$$

Es beruht hierauf die Anwendung des Chlorkalks zum Entwickeln von freiem Chlor bei der Chlorbleiche und zum Desinficiren. Die Menge des durch Säuren aus dem Chlorkalk ausscheidbaren Chlors bezeichnet seinen Gehalt an sog. wirksamem Chlor; guter Chlorkalk muss davon wenigstens 25% enthalten.

Beim Kochen der wässerigen Lösung von Chlorkalk bilden sich Calciumchlorat und Chlorcalcium:

$$3(ClO)_2Ca = (ClO_3)_2Ca + 2CaCl_2.$$

Es beruht hierauf die Anwendung des Chlorkalks zur Darstellung von Kaliumchlorat (ClO_3K), indem man das Calciumchlorat mit Chlorkalium umsetzt.

Fügt man zu der wässerigen Lösung von Chlorkalk eine geringe Menge Kobaltoxyd, so entwickelt sich beim Erwärmen ein gleichmässiger Strom von Sauerstoff; es ist dies ein sehr vor-

theilhaftes Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff. Aehnlich wie Kobaltoxyd wirken auch andere Oxyde, wie die von Mangan, Kupfer, Eisen. Hierbei findet scheinbar eine Contactwirkung dieser Oxyde statt. Die Reaction erklärt sich aber wahrscheinlich auf dieselbe Weise wie die Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf gewisse Oxyde (vgl. S. 83). Das im Kobaltoxyd schwach gebundene Sauerstoffatom vereinigt sich mit dem Sauerstoff des Calciumhypochlorits zu freiem Sauerstoff:

$$(ClO)_2Ca + \underset{\text{Kobalt-oxyd}}{2Co_2O_3} = CaCl_2 + 2O_2 + \underset{\text{Kobalt-oxydul.}}{4CoO}$$

Das gebildete Kobaltoxydul wird dann durch den Bleichkalk wieder zu Kobaltoxyd oxydirt, welches auf eine neue Menge Bleichkalk einwirkt.

Calciumsulfat SO_4Ca, schwefelsaures Calcium, ist in der Natur sehr verbreitet. Im wasserfreien Zustande bildet es das Anhydrit genannte Mineral, welches in Formen des rhombischen Systems krystallisirt. Mit 2 Mol. H_2O bildet es den Gyps, welcher in grossen monoklinen Krystallen (Marienglas) oder in körnig krystallinischen Massen (Alabaster, Gypsstein) vorkommt. Auch beim Fällen der löslichen Calciumsalze mit Schwefelsäure scheidet sich $SO_4Ca + 2H_2O$ als fein krystallinisches Pulver aus. Das Calciumsulfat ist in Wasser nur schwer löslich; 1 Theil löst sich bei mittlerer Temperatur in 400 Theilen Wasser. Beim Erhitzen auf 200^0 verliert das Hydrat (der Gyps) alles Wasser und giebt den gebrannten Gyps, der gepulvert und mit Wasser gemengt einen Brei bildet, welcher in kurzer Zeit zu einer festen Masse erhärtet. Die Erhärtung wird durch die Wiedervereinigung des wasserfreien Calciumsulfats mit 2 Mol. H_2O zu Gyps bedingt. Es beruht hierauf die Anwenduung des gebrannten Gypses zur Herstellung von Abgüssen, Figuren u. s. w. Falls der Gyps zu stark erhitzt war (todtgebrannter Gyps), erhärtet er nicht mehr mit Wasser; ebenso verhält sich der natürliche Anhydrit.

Calciumnitrat $(NO_3)_2Ca$, salpetersaures Calcium, bildet sich bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen bei Gegenwart von Kalk und findet sich daher häufig an Mauern (in Viehställen) ausgewittert. Es krystallisirt aus wässriger Lösung mit $4H_2O$ in monoklinen Prismen; das

wasserfreie Salz zerfliesst an der Luft. Durch Einwirkung von Kaliumcarbonat oder Chlorkalium kann man das Calciumnitrat in Kalisalpeter umsetzen (Seite 271).

Calciumphosphat, phosphorsaurer Kalk. Das tertiäre Phosphat $(PO_4)_2Ca_3$ kommt in geringer Menge in den meisten Gebirgsarten vor. In Verbindung mit Fluorcalcium findet es sich krystallisirt als Apatit. In derben Massen, mehr oder weniger mit andern Bestandtheilen gemengt, bildet es als Phosphorit mächtige Ablagerungen in Spanien, Frankreich, Deutschland und Russland. Durch Verwittern dieser Mineralien geht das Calciumphospat in die Ackererde über und wird von den Pflanzen resorbirt. In letztern häuft es sich namentlich in den Samen und Getreidekörnern an. Im Thierreich findet es sich hauptsächlich in den Knochen, deren Asche gegen $85^0/_0$ Calciumphosphat enthält. Das tertiäre Calciumphosphat ist in Wasser ganz unlöslich. Fügt man zu der wässrigen Lösung eines Calciumsalzes Dinatriumphosphat und Ammoniak hinzu, so scheidet es sich als gallertartiger Niederschlag aus, welcher nach dem Austrocknen ein weisses amorphes Pulver bildet. In Säuren, selbst Essigsäure, ist es leicht löslich.

Das secundäre Calciumphosphat $PO_4CaH + 2H_2O$ findet sich zuweilen in Gestalt kleiner glänzender Prismen im Guano, und scheidet sich als amorpher Niederschlag aus, wenn man zu einer mit etwas Essigsäure versetzten Lösung von Calciumchlorid Dinatriumphosphat hinzufügt. Beim Glühen geht es in Calciumpyrophosphat $P_2O_7Ca_2$ über.

Das primäre Phosphat $(PO_4H_2)_2Ca$ bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure auf die beiden erstern Phosphate. Es ist in Wasser leicht löslich und zerfliesst an der Luft. Auf 200^0 erhitzt zersetzt es sich in Pyrophosphat, Metaphosphorsäure und Wasser:

$$2(PO_4H_2)_2Ca = P_2O_7Ca_2 + 2PO_3H + 3H_2O.$$

Glüht man dies Gemenge mit Kohle, so wird die Metaphosphorsäure zu Phosphor reducirt. Es beruht auf dieser Reaction die Gewinnung von Phosphor aus Calciumphosphat.

Das Calciumphosphat findet sich in allen Pflanzen. Seine Anwesenheit im Ackerboden ist daher eine unumgängliche Bedin-

gung für dessen Fruchtbarkeit. Bei Mangel an Phosphorsäure muss demselben letztere zugefügt werden. Man benutzte dazu früher Knochenmehl und gepulverten Phosphorit. Da aber in diesen Substanzen die Phosphorsäure als Tricalciumsalz enthalten ist, welches nur schwierig von den Pflanzen resorbirt wird, so verwendet man jetzt häufig zum Düngen das primäre Calciumphosphat, oder einfacher das Gemenge, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das tertiäre Phosphat entsteht. Die so erhaltene Masse wird Superphosphat genannt.

Calciumcarbonat CO_3Ca, kohlensaures Calcium, ist in der Natur sehr verbreitet. Es krystallisirt in zwei krystallographischen Systemen, ist also dimorph. In rhombischen Krystallen mit dem specif. Gewicht 3,0 bildet es den Arragonit. In hexagonalen Rhomboëdern krystallisirend hat es das specifische Gewicht 2,7 und kommt als Kalkspath vor; der isländische Spath, welcher zu optischen Zwecken benutzt wird, ist ganz reiner, durchsichtiger Kalkspath. Der gewöhnliche Kalkstein, der ganze Gebirgsketten bildet, hat ein amorphes oder undeutlich krystallinisches Gefüge und ist gewöhnlich mit andern Bestandtheilen, wie Thon, gemengt. Bei körnig krystallinischem Gefüge wird der Kalkstein Marmor genannt. Der Dolomit, welcher ebenfalls ganze Schichten bildet, ist eine Verbindung von Calcium- und Magnesiumcarbonat, welche gewöhnlich überschüssiges Calciumcarbonat enthält. Die Kreide ist sehr reines, amorphes Calciumcarbonat und besteht aus den Schalen mikroskopischer Seethiere. Ferner ist das Calciumcarbonat ein beständiger Bestandtheil aller Pflanzen und Thiere; die Schalen der Eier, der Muscheln, ferner die Korallen und Perlen bestehen hauptsächlich aus Calciumcarbonat.

Fügt man zu der wässerigen Lösung eines Calciumsalzes ein lösliches Carbonat, so scheidet sich Calciumcarbonat aus, als ein weisses amorphes Pulver, welches bald krystallinisch wird. In der Kälte nimmt es die Form des Kalkspaths an; beim Kochen der Flüssigkeit verwandelt es sich gewöhnlich in Arragonitkrystalle.

In reinem Wasser ist das Calciumcarbonat nahezu unlöslich; es lösst sich aber etwas in kohlensäurehaltigem Wasser, indem sich hierbei wahrscheinlich primäres Carbonat $(CO_3H)_2Ca$ bildet. Es findet sich daher Calciumcarbonat in

allen natürlichen Wässern gelöst. Beim Stehen der Lösung an der Luft, schneller noch beim Erwärmen, verflüchtigt sich Kohlendioxyd und scheidet sich wieder secundäres Calciumcarbonat aus. Es erklärt sich hieraus die Bildung der Kalksinter, der Sprudelsteine, der Stalaktiten, des Kesselsteins und ähnlicher Gebilde. Durch Säuren wird das Calciumcarbonat, wie alle Carbonate, unter Ausscheidung von Kohlendioxyd zersetzt. Bei der Rothglühhitze zersetzt es sich in CaO und CO_2.

Calciumsilicat SiO_3Ca, kieselsaures Calcium, findet sich in der Natur in weissen krystallinischen Massen als Wallastonit. Ferner bildet es einen Bestandtheil der meisten natürlichen Silicate und der künstlichen Silicatschmelze — des Glases.

Das Glas. Die Silicate der Alkalimetalle Kalium und Natrium sind leicht schmelzbar und in Wasser löslich. Die Silicate des Calciums und der anderen Erdalkalimetalle dagegen sind unlöslich, sehr schwer schmelzbar und krystallisiren meistens beim Erstarren. Schmilzt man aber die beiden Silicate zusammen, so resultirt eine amorphe, durchsichtige Masse von mittlerer Schmelzbarkeit, welche durch Wasser und Säuren nur wenig angegriffen wird — es ist das Glas. Zur Darstellung des Glases wird ein Gemenge von Quarzsand, Kalk und Soda oder Pottasche in Muffelöfen zum Schmelzen erhitzt. Anstatt der Carbonate des Kaliums und Natriums kann man auch ein Gemenge der Sulfate mit Kohle anwenden; die Kohle reducirt hierbei die Sulfate zu Schwefelmetallen, welche beim Schmelzen mit dem Kieseldioxyd Silicate bilden.

Man unterscheidet folgende Hauptglassorten:

Das Natronglas, ein Gemenge von Natrium- und Calciumsilicat, ist leicht schmelzbar und wird zu Fensterscheiben und gewöhnlichen Glasgefässen angewandt.

Das Kaliglas oder böhmisches Glas, auch Crownglas genannt, besteht aus Calcium- und Kaliumsilicat, ist schwerer schmelzbar, härter und widersteht der Einwirkung des Wassers und der Säuren besser als das Natronglas. Es wird daher zur Darstellung chemischer Glasgefässe angewandt.

Das Krystallglas oder Flintglas besteht aus Kalium- und Bleisilicat. Es ist weniger hart, ziemlich leicht schmelzbar, bricht stark das Licht und nimmt beim Schleifen hellen Glanz an. Es wird daher zu optischen Zwecken (zu Linsen, Prismen) und zu Luxusgegenständen benutzt. Der Strass, welcher zur Imitation von Edelsteinen dient, ist ein Bleiglas, welches Bortrioxyd enthält. Auch die undurchsichtigen Emailarten bestehen aus Bleiglas

und enthalten im geschmolzenen Glase unlösliche Beimengungen, wie Zinndioxyd und Calciumphosphat.

Das gewöhnliche Fenster- und Bouteillenglas wird durch Zusammenschmelzen weniger reiner Materialien gewonnen; in Folge eines Eisenoxydulgehaltes ist es gewöhnlich grün gefärbt. Um diese Färbung zu beseitigen, fügt man der Glasschmelze Manganhyperoxyd MnO_2 zu. Letzteres oxydirt ein Theil des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd, dessen Silicat schwach gelblich gefärbt ist, während das Mangan ein violettes Silicat bildet. Beide Färbungen, die violette und grüne, heben sich als complementäre nahezu auf. Die gefärbten Gläser enthalten Silicate gefärbter Metalloxyde; Chromoxyd und Kupferoxyd färben grün, Kobaltoxyd blau, Kupferoxydul rubinroth u. s. w.

Die Schwefelverbindungen des Calciums sind denen der Alkalimetalle sehr ähnlich. **Schwefelcalcium** CaS, welches am leichtesten durch Erhitzen von Calciumsulfat mit Kohle erhalten wird, bildet eine weisslich gelbe Masse. Beim Auflösen in Wasser entsteht **Calciumhydrosulfid** $Ca(SH)_2$, welches sich beim Kochen der wässerigen Lösung zersetzt. Glüht man Calciumoxyd mit Schwefel im geschlossenen Tiegel, so erhält man eine gelblich graue Masse, welche Kalkschwefelleber genannt wird; dieselbe besteht aus Calciumpolysulfiden und Calciumsulfat. Kocht man Kalkmilch mit Schwefel, so entsteht eine tiefgelbe Lösung von Calciumpolysulfiden. Durch Säuren wird aus der Lösung der Polysulfide, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, sehr fein vertheilter Schwefel — Schwefelmilch — gefällt. Fügt man umgekehrt die Lösung der Polysulfide zu überschüssigen verdünnten Säuren, so scheidet sich Wasserstoffhypersulfid aus.

Strontium.

Sr = 87,5.

Das Strontium findet sich in der Natur ziemlich selten, hauptsächlich als Strontianit (Strontiumcarbonat) und als Coelestin (Strontiumsulfat). Seine Verbindungen sind denen des Calciums sehr ähnlich.

Das metallische Strontium ist durch Electrolyse von geschmolzenem Strontiumchlorid erhalten worden. Es bildet ein messinggelbes Metall vom specif. Gewicht 2,5. An der

Luft oxydirt es sich und verbrennt beim Erhitzen mit hellem Licht. Wasser zersetzt es schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Unter den Verbindungen des Strontiums erwähnen wir folgende:

Strontiumoxyd SrO wird am leichtesten durch Glühen von Strontiumnitrat erhalten. Mit Wasser verbindet es sich unter starkem Erwärmen zu **Strontiumhydroxyd** $Sr(OH)_2$, welches in Wasser leichter löslich ist als Calciumhydroxyd. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es mit $8H_2O$. Beim Glühen zersetzt es sich in SrO und H_2O, jedoch schwieriger als Calciumhydroxyd.

Strontiumchlorid $SrCl_2 + 6H_2O$ krystallisirt aus Wasser in hexagonalen Tafeln, die an der Luft zerfliessen; es löst sich etwas in Alkohol.

Strontiumsulfat SO_4Sr ist in Wasser weit schwerer löslich als Calciumsulfat, aber weniger schwer als Baryumsulfat.

Strontiumnitrat $(NO_3)_2Sr$ wird durch Auflösen von Strontiumcarbonat in Salpetersäure erhalten und ist in Wasser leicht löslich. Aus der warmen Lösung krystallisirt es wasserfrei in Octaëdern, aus kalter Lösung aber mit 4 Molecülen Krystallwasser in monoklinen Prismen. Mit brennbaren Körpern gemischt, färbt er deren Flamme schön carminroth und wird daher in der Feuerwerkerei angewandt.

Strontiumcarbonat CO_3Sr wird aus der wässerigen Lösung der Strontiumsalze durch lösliche Carbonate als amorphes unlösliches Pulver gefällt. Durch Glühen wird es in SrO und CO_2 zerlegt, jedoch schwieriger als Calciumcarbonat.

Baryum.

Ba = 137.

Das Baryum findet sich in der Natur in grösseren Massen als Schwerspath (Baryumsulfat) und als Witherit (Baryumcarbonat). Alle seine Verbindungen zeichnen sich durch ihr hohes specifisches Gewicht aus — daher auch der Name Baryum, von *βαρὺς*, schwer. Seinem allgemeinen Charakter

nach ist das Baryum ein stärker basisches Metall als Strontium und Calcium (vgl. S. 292).

Man erhält die Baryumsalze entweder aus dem natürlichen Witherit, indem man ihn in Säuren löst, oder aus dem Schwerspath. Letzterer ist in allen Säuren nahezu unlöslich; um aus ihm die anderen Verbindungen darzustellen, muss man ihn zuerst in Schwefelbaryum verwandeln. Man erhitzt dazu ein Gemenge von Baryumsulfat mit Kohle zur Rothgluth, wodurch das Sulfat zu Schwefelbaryum reducirt wird, welches in Wasser löslich ist und mit Säuren sich leicht umsetzt.

Das metallische Baryum ist zuerst durch Electrolyse von geschmolzenem Chlorbarium erhalten worden. Bequemer erhält man es auf folgende Weise. Man trägt in die gesättigte heisse Lösung von Chlorbarium Natriumamalgam ein; das Natrium verdrängt alsdann das Baryum, welches mit dem Quecksilber ein Amalgam bildet. Das so erhaltene flüssige Baryumamalgam wird in Wasser geknetet, um alles Natrium zu entfernen und dann im Wasserstoffstrom bis zur Vertreibung des Quecksilbers erhitzt.

Das Baryum bildet ein hellgelbes Metall von specif. Gewicht 3,6. Es schmilzt in der Rothglühhitze, ist aber nicht verdampfbar. An der Luft wird es rasch oxydirt; Wasser zersetzt es schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch, ähnlich dem Natrium.

Baryumoxyd BaO wird durch Glühen von Baryumnitrat erhalten. Es bildet eine grauliche, amorphe Masse von specif. Gewicht 4,0, welche in der Knallgasflamme schmelzbar ist. Mit Wasser bildet es unter starker Erwärmung Baryumhydroxyd.

Baryumhydroxyd $Ba(OH)_2$, Aetzbaryt, wird auch aus concentrirten Lösungen der Baryumsalze durch Kali- oder Natronlauge, nicht aber durch Ammoniak gefällt. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in 20 Theilen, beim Kochen in 3 Theilen Wasser. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es mit $8H_2O$ in vierseitigen Prismen oder Blättern. Die Lösung, Barytwasser genannt, ist stark alkalisch und verhält sich den Alkalien sehr ähnlich. An der Luft absorbirt sie Kohlendioxyd und trübt sich unter Ausscheidung von

Baryumcarbonat. Bei der Rothgluth schmilzt der Aetzbaryt unzersetzt und erstarrt zu einer krystallinischen Masse.

Baryumhyperoxyd BaO_2, durch Erhitzen von Baryumoxyd in einem Strome Luft oder Sauerstoff erhalten, enthält stets Baryumoxyd. Um es zu reinigen, zerreibt man es mit Wasser und übersättigt es mit sehr verdünnter Salzsäure. Zu der Lösung, welche Baryumchlorid und Wasserstoffhyperoxyd enthält, fügt man dann überschüssiges Barytwasser. Hierbei scheidet sich Baryumhyperoxydhydrat $BaO_2 + H_2O$ in glänzenden Schuppen aus, welche beim Erwärmen leicht Wasser verlieren und zu einem weissen Pulver von Baryumhyperoxyd zerfallen. Das direct aus Baryumoxyd erhaltene Hyperoxyd bildet eine feste, graue Masse.

In verdünnten Säuren löst sich Baryumhyperoxyd unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus ihm ozonhaltigen Sauerstoff. Beim starken Glühen (über 400^0) zersetzt es sich in Baryumoxyd und Sauerstoff.

Baryumchlorid $BaCl_2$ krystallisirt aus wässeriger Lösung mit 2 Mol. H_2O in grossen rhombischen Tafeln, welche luftbeständig sind. Es löst sich leicht in Wasser und wirkt wie alle löslichen Baryumsalze giftig.

Baryumnitrat $(NO_3)_2Ba$ krystallisirt wasserfrei in glänzenden Octaëdern des regulären Systems, welche in 12 Theilen kalten und 3 Theilen heissen Wassers löslich sind. Es dient in der Feuerwerkerei zu grünen Flammen.

Baryumsulfat SO_4Ba, schwefelsaures Baryum, findet sich in der Natur als Schwerspath in rhombischen Prismen krystallisirt, mit dem specif. Gewicht 4,6. Künstlich erhält man es durch Fällen der Baryumsalze mit Schwefelsäure als ein weisses amorphes Pulver, das in Wasser und Säuren nahezu unlöslich ist. Das so erhaltene Baryumsulfat wird unter dem Namen Permanentweiss als Anstrichfarbe benutzt, als Ersatz für das giftige Bleiweiss, vor welchem es sich noch durch seine Unveränderlichkeit auszeichnet.

Baryumcarbonat CO_3Ba, kohlensaures Baryum, kommt in glänzenden rhombischen Krystallen als Witherit vor, und wird aus den Lösungen der Baryumsalze durch lösliche Car-

bonate als weisses amorphes Pulver gefällt. In der Weissglühhitze schmilzt es und verliert etwas Kohlendioxyd.

Baryumsulfid BaS, durch Glühen von Baryumsulfat mit Kohle erhalten, löst sich in Wasser unter Zersetzung in Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfid.

Erkennung der Verbindungen der Erdalkalimetalle. Die Carbonate und Phosphate der Metalle dieser Gruppe sind in Wasser unlöslich; sie werden daher aus den wässerigen Lösungen der Salze durch lösliche Carbonate und Phosphate (der Alkalimetalle) gefällt. Die Sulfate sind auch in Säuren unlöslich (nur Calciumsulfat ist etwas löslich); sie werden daher auch aus sauren Lösungen durch lösliche Sulfate oder freie Schwefelsäure gefällt; die Fällung ist auch beim Calciumsulfat eine vollständige, wenn der Lösung Alkohol zugesetzt wird. Die Hydrate der Erdalkalimetalle, welche in Wasser mehr oder weniger löslich sind, werden durch Aetzkali und Aetznatron nur aus concentrirten Lösungen ausgeschieden. Kieselfluorwasserstoffsäure giebt nur in den Lösungen der Baryumsalze einen krystallinischen Niederschlag von Kieselfluorbaryum $SiFl_6Ba$.

Sehr charakteristisch sind die durch die flüchtigen Verbindungen hervorgebrachten Flammenfärbungen: Calciumsalze färben röthlich gelb, Strontiumsalze intensiv carminroth, Baryumsalze gelblich grün. Diesen Flammenfärbungen entsprechen auch die Spectra. Das Calciumspectrum zeigt mehrere gelbe und orange Linien, ausserdem noch eine grüne und eine violette Linie (vgl. die Spectraltafel). Das Spectrum des Strontiums enthält ausser mehreren rothen Linien zwei weniger helle aber sehr charakteristische Linien — eine orange und eine blaue. Das Baryumspectrum endlich besteht aus mehreren orangen, gelben und grünen Linien, unter denen sich besonders eine hellgrüne hervorhebt.

Metalle der Magnesiumgruppe.

Zu dieser Gruppe gehören Beryllium, Magnesium, Zink und Cadmium. Beryllium und Magnesium stehen ihren Atomgewichten, wie auch ihren Eigenschaften nach in einer ähnlichen Beziehung zu den Elementen der Calciumgruppe, wie Lithium und Natrium zu den Elementen der Kaliumgruppe:

		K = 39,1		Rb = 85		Cs = 133
Li = 7	Na = 23		[Cu = 63]		[Ag = 108]	
		Ca = 40		Sr = 87,5		Ba = 138
Be = 9	Mg = 24		Zn = 65		Cd = 112	

Der alkalische Charakter, der vom Baryum zum Calcium stufenweise abnimmt, schwächt sich im Magnesium und Beryllium, welche die niedrigsten Atomgewichte haben, fast ganz ab (vgl. Seite 263). Magnesium und Beryllium vermögen Wasser selbst in der Siedhitze kaum zu zerlegen. Ihre Oxyde und Hydroxyde sind in Wasser nahezu unlöslich; die Hydroxyde zersetzen sich bei schwachem Erhitzen in die Oxyde und Wasser. Ihre kohlensauren Salze sind sehr unbeständig; auch ihre Chlorverbindungen erleiden schon beim Austrocknen eine theilweise Zersetzung in Oxyd und Chlorwasserstoff. Noch deutlicher unterscheiden sich Magnesium und Beryllium von den Erdalkalimetallen durch die Löslichkeit ihrer Sulfate.

Diese specifischen Eigenschaften des Berylliums und Magnesiums erhalten sich auch beim Zink und Cadmium, welche mit den beiden erstern Metallen eine natürliche Gruppe bilden. Auch Zink und Cadmium vermögen Wasser in der Siedhitze nicht zu zerlegen, ihre Hydroxyde sind in Wasser unlöslich und wenig beständig, ihre Carbonate und Chlorverbindungen erleiden leicht Zersetzung, ihre Sulfate sind in Wasser leicht löslich. Die Aehnlichkeit äussert sich ferner im Isomorphismus ihrer meisten Verbindungen. So krystallisiren Magnesium- und Zinksulfat mit 7 Mol. Wasser in ganz ähnlichen Formen. Lässt man die Lösung eines Gemenges beider Salze krystallisiren, so erhält man Krystalle mit wechselnden Mengen Zink und Magnesium; die Bildung solcher

isomorpher Mischungen in beliebigen Verhältnissen ist ein charakteristisches Anzeichen für den Isomorphismus chemisch ähnlicher Verbindungen.

Der Unterschied zwischen Beryllium und Magnesium einerseits und Zink und Cadmium anderseits spricht sich deutlich in ihren specif. Gewichten aus. Während die beiden erstern Elemente geringe specif. Gewichte besitzen (Be — 2,1, Mg — 1,75), gehören Zink und Cadmium (mit den specif. Gewichten 7,2 resp. 8,6) zu den sogenannten Schwermetallen (vgl Seite 245).

Der Unterschied im specif. Gewicht bedingt auch viele Unterschiede im chemischen Charakter. Die leichten Metalle (speciell die Alkali- und Erdalkalimetalle) bilden in Wasser leicht lösliche, wenig beständige Schwefelverbindungen, während die Sulfide von Zink und Cadmium, wie die aller Schwermetalle, in Wasser und meistens auch in Säuren unlöslich sind; in dieser Beziehung verhalten sich Magnesium und Beryllium wie die Alkalimetalle, während Zink und Cadmium durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien aus den Lösungen ihrer Salze als Schwefelmetalle gefällt werden. Ferner sind die Oxyde der Leichtmetalle sehr beständig und werden durch Glühen mit Kohle nur dann reducirt, wenn sie leicht schmelzbar sind (wie Kalium- und Natriumoxyd); die Schwermetalle dagegen werden aus ihren Oxyden durch Kohle leicht abgeschieden. Dem entsprechend werden Zinkoxyd und Cadmiumoxyd durch Kohle leicht reducirt, während die Oxyde des Magnesiums und Berylliums nicht verändert werden.

Magnesium.

$Mg = 24$.

Das Magnesium ist in der Natur sehr verbreitet und begleitet fast immer das Calcium in seinen Verbindungen. Als kohlensaures Salz kommt es in derben Massen als M a g n e s i t, in Rhomboëdern krystallisirt als T a l k s p a t h vor. Der D o l o m i t, welcher ganze Gebirgszüge bildet, ist ein isomorphes Gemenge von Calcium- und Magnesiumcarbonat. Ferner findet sich das Magnesium in den meisten natürlichen Sili-

caten; seine löslichen Salze sind in fast allen natürlichen Wässern enthalten.

Das metallische Magnesium kann durch Electrolyse von Chlormagnesium, oder durch Erhitzen desselben mit Natrium erhalten werden. Im Grossen gewinnt man es durch Erhitzen des Doppelsalzes von Chlormagnesium und Chlornatrium mit Natrium:

$$MgCl_2.NaCl + 2Na = 3NaCl + Mg.$$

Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und das zurückbleibende Magnesium durch Destillation gereinigt.

Das Magnesium ist ein stark glänzendes, fast silberweisses Metall, vom specif. Gewicht 1,75. Es ist zähe und dehnbar und kann in der Wärme zu Draht gepresst und in dünne Bänder ausgewalzt werden. Es schmilzt bei dunkler, und destillirt bei heller Rothglühhitze. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich kaum an der Luft; beim Erhitzen verbrennt es mit äusserst intensivem, weissem Licht, indem das gebildete nicht flüchtige Magnesiumoxyd zum Glühen erhitzt wird. Das Magnesiumlicht ist sehr reich an chemisch wirksamen Strahlen und wird daher zum Photographiren in dunkeln Räumen benutzt. Anstatt des reinen Magnesiums wendet man gewöhnlich seine Legirung mit Zink an, welche mit fast ebenso hellem Lichte brennt. Wasser wird durch Magnesium beim Kochen nur sehr langsam zersetzt. In verdünnten Säuren löst es sich leicht zu Salzen; durch die Alkalien wird es nicht angegriffen.

Magnesiumoxyd MgO, oder **Magnesia**, bildet sich beim Verbrennen des Magnesiums und wird gewöhnlich durch Glühen des Hydroxydes oder des Carbonates erhalten *(Magnesia usta)*. Es ist ein weisses, sehr voluminöses, amorphes Pulver, das in der Medicin Verwendung findet. Die schwach geglühte Magnesia verbindet sich mit Wasser unter schwacher Erwärmung zu Magnesiumhydroxyd.

Magnesiumhydroxyd $Mg(OH)_2$ wird aus den Lösungen der Magnesiumsalze durch Kali- oder Natronlauge als gallertartiger Niederschlag gefällt, welcher bei 100° getrocknet, ein weisses amorphes Pulver bildet. Es ist in Wasser und in Alkalien nahezu unlöslich; feuchtes Lackmuspapier wird je-

doch blaugefärbt. Durch Lösungen der Ammoniumsalze wird es ziemlich leicht gelöst, wobei sich lösliche Doppelsalze bilden. Das Magnesiumhydroxyd zieht an der Luft Kohlendioxyd an und bildet Magnesiumcarbonat. Bei schwachem Glühen zersetzt es sich in Magnesiumoxyd und Wasser.

Magnesiumchlorid $MgCl_2$ findet sich in geringer Menge in vielen Mineralquellen. Man erhält es durch Auflösen des Carbonates oder Oxydes in Salzsäure. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt es mit $6H_2O$ in zerfliesslichen Krystallen, die mit Calciumchlorid isomorph sind. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle Wasser; zugleich aber findet eine theilweise Zersetzung des Magnesiumchlorids in Oxyd und Chlorwasserstoff statt:

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl.$$

Aehnlich verhalten sich auch die Chloride von Beryllium und Zink, wie auch mehrerer anderer Metalle. Um wasserfreies Magnesiumchlorid zu erhalten, fügt man der Lösung Chlorammonium hinzu. Es bildet sich dann das Doppelsalz $MgCl_2.NH_4Cl + 6H_2O$. Beim Erhitzen verliert dasselbe zuerst Wasser und scheidet dann bei etwa 460° Chlorammonium aus; es hinterbleibt wasserfreies Magnesiumchlorid. Dasselbe bildet eine blättrig krystallinische Masse, welche leicht schmilzt und in der Rothgluth unzersetzt destillirt; an der Luft ist es leicht zerfliesslich.

Aehnliche Doppelsalze wie mit Chlorammonium bildet das Chlormagnesium auch mit Chlorkalium und Chlorcalcium. Das Kaliumdoppelsalz $MgCl_2.KCl + 6H_2O$ findet sich als Mineral Carnallit in beträchtlichen Ablagerungen bei Stassfurt.

Magnesiumsulfat SO_4Mg, schwefelsaures Magnesium, gewöhnlich Bittersalz genannt, findet sich im Meerwasser und in vielen Mineralquellen (den Bitterwässern). Mit mehr oder weniger Wasser kommt es als Kieserit in grösseren Ablagerungen bei Stassfurt vor. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt es aus Wasser mit 7 Mol. Wasser $SO_4Mg + 7H_2O$ (Bittersalz), in vierseitigen, rhombischen Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind (bei 0° in 2 Theilen Wasser). Es hat einen bittersalzigen Geschmack und dient als Abführungsmittel. Aus einer auf 70° erhitzten

Lösung krystallisirt Magnesiumsulfat mit 6 Mol. H_2O; bei 0^0 aber mit 12 Mol. Wasser. Auf 150^0 erhitzt, verlieren diese Hydrate ihr Krystallisationswasser, mit Ausnahme eines Molecüls, welches erst über 200^0 entweicht. Ein Molecül Wasser ist daher im Magnesiumsulfat fester gebunden als die anderen Molecüle. Aehnlich verhalten sich auch viele andere mit Wasser krystallisirende Salze; das mit den Salzen fester gebundene Wasser nennt man Constitutionswasser.

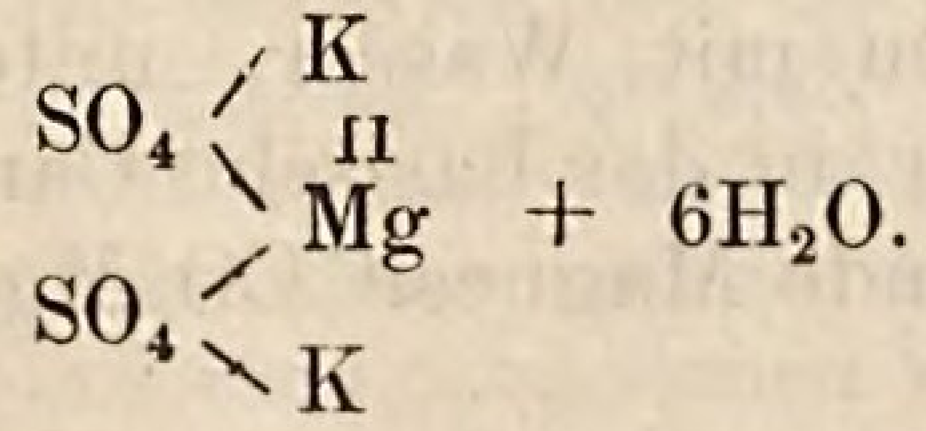
Das Magnesiumsulfat bildet mit Kalium- und Ammoniumsulfat Doppelsalze, welche mit 6 Mol. Wasser in monoklinen Prismen krystallisiren, z. B.

$$SO_4Mg.SO_4K_2 + 6H_2O.$$

Dem Magnesiumsulfat sehr ähnlich sind die Sulfate von Zink und mehreren anderen Metallen, wie Eisen, Kobalt, Nickel, in der zweiwerthigen Verbindungsform (als Oxydule). Ihre Sulfate krystallisiren mit $7H_2O$, sind isomorph und enthalten 1 Molecül Wasser fester gebunden. Mit Kalium- und Ammoniumsulfat bilden sie Doppelsalze, die mit $6H_2O$ krystallisiren und ebenfalls isomorph sind, z. B.:

$$SO_4Zn + 7H_2O \qquad SO_4Zn.SO_4K_2 + 6H_2O$$
$$SO_4Fe + 7H_2O \qquad SO_4Fe.SO_4K_2 + 6H_2O.$$

Die Constitution dieser Doppelsalze kann in ähnlicher Weise aufgefasst werden, wie die von Kalium-natriumsulfat oder von gemischten Salzen anderer mehrbasischer Säuren. Man kann annehmen, dass im gegebenen Falle das zweiwerthige Metall zwei Molecüle Schwefelsäure verbindet:



Magnesiumphosphate. Das tertiäre Phosphat $(PO_4)_2Mg_3$ begleitet in geringer Menge das tertiäre Calciumphosphat in den Knochen und in der Pflanzenasche. Das secundäre Phosphat $PO_4MgH + 7H_2O$ wird aus den löslichen Magnesiumsalzen durch Dinatriumphosphat (PO_4Na_2H) als ein in Wasser schwerlöslicher Niederschlag gefällt. Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen wird im demselben Falle das in Wasser unlösliche Magnesium-Ammoniumphosphat

$PO_4Mg(NH_4) + 6H_2O$ als krystallinisches Pulver gefällt. Dieses Doppelsalz findet sich im Guano, bildet sich beim Faulen des Harns, und ist zuweilen die Veranlassung zur Bildung von Harnsteinen. Das primäre Salz $(PO_4H_2)Mg$ ist nicht erhalten worden.

Die Magnesiumsalze der Arsensäure (AsO_4H_3) sind denen der Phosphorsäure sehr ähnlich. Das Magnesium-Ammoniumarseniat $AsO_4Mg(NH_4) + 6H_2O$ ist ebenfalls in Wasser nahezu unlöslich.

Magnesiumcarbonat CO_3Mg findet sich in der Natur in Rhomboëdern krystallisirt (mit dem Kalkspath isomorph) als Magnesitspath, in derben Massen als Magnesit. In Verbindung mit Calciumcarbonat bildet es den Dolomit, welchem im reinen Zustande die Formel $CO_3Ca.CO_3Mg$ zukommt; gewöhnlich enthält er jedoch überschüssiges Calciumcarbonat. Fügt man zu der wässrigen Lösung eines Magnesiumsalzes Natrium- oder Kaliumcarbonat, so entweicht etwas Kohlendioxyd und wird ein weisser Niederschlag gefällt, der aus einem Gemenge von Magnesiumcarbonat und Magnesiumhydroxyd besteht. Trocknet man den Niederschlag bei niedriger Temperatur, so erhält man ein weisses, sehr voluminöses Pulver, dessen Zusammensetzung meistens der Formel $Mg(OH)_2.3CO_3Mg + 4H_2O$ entspricht*); es ist das die in der Medicin angewandte *Magnesia alba*. Vertheilt man die Magnesia alba in Wasser und leitet man Kohlendioxyd ein, so löst sie sich auf, und beim Stehen an der Luft scheiden sich Krystalle des neutralen Carbonates $CO_3Mg + 3H_2O$ aus, welches beim Kochen mit Wasser, unter Ausscheidung von Kohlendioxyd wieder in das basische Carbonat übergeht. Der natürlich vorkommende Magnesit CO_3Mg erleidet beim Kochen keine Zersetzung.

*) Man betrachtet diese Verbindung als ein basisches Carbonat und giebt ihr die Constitutionsformel:

$$\begin{array}{lll} CO_3 & \langle & \begin{array}{l} Mg.OH \\ \\ \end{array} \\ & & Mg \\ CO_3 & \langle & \\ & & Mg \\ CO_3 & \langle & \begin{array}{l} \\ Mg.OH. \end{array} \end{array}$$

Mit Kalium- und Ammoniumcarbonat bildet Magnesiumcarbonat isomorphe Doppelsalze, z. B. $CO_3Mg.CO_3K_2 + 4H_2O$.

Unter den **Silicaten** des Magnesiums erwähnen wir den Olivin (SiO_4Mg_2), den Serpentin $Si_2O_7Mg_3 + 2H_2O$, Talk, Meerschaum. Sehr zahlreich sind die gemischten Silicate von Magnesium und Calcium; es gehört hierher der Asbest.

Erkennung der Magnesiumverbindungen. Aus den lölichen Magnesiumsalzen wird durch Kali- und Natronlauge Magnesiumhydroxyd gefällt; Kalium- und Natriumcarbonat fällen basisches Magnesiumcarbonat. Die Niederschläge sind in reinem Wasser und in Alkalien unlöslich, lösen sich aber leicht in Lösungen von Ammoniumsalzen. Bei Gegenwart letzterer bringen daher weder die freien Alkalien noch ihre Carbonate eine Fällung hervor. Dinatriumphosphat fällt in Gegenwart von Ammoniumsalzen in Wasser unlösliches Magnesium-Ammoniumphosphat $PO_4Mg(NH_4) + 6H_2O$.

Beryllium.

Be = 9,3.

Das Beryllium nimmt unter den Metallen der zweiten Gruppe eine ähnliche Stellung ein, wie das Lithium unter denen der ersten Gruppe (vgl. S. 287); in beiden Elementen, die in ihrer Gruppe das niedrigste Atomgewicht besitzen, ist der specifische Gruppencharakter beträchtlich abgeschwächt oder noch nicht zum Ausdruck gelangt. Wie das Lithium manchen Eigenschaften nach sich dem Magnesium anschliesst, so nähert sich das Beryllium dem Aluminium. Gleich letzterem wird das Beryllium durch Salpetersäure fast gar nicht angegriffen, löst sich aber leicht unter Ausscheidung von Wasserstoff in Kali- und Natronlauge. Das Berylliumoxyd löst sich wie Aluminiumoxyd in den Alkalien, und wird von letzterem fast stets in seinen natürlichen Verbindungen begleitet. Ferner bildet das Sulfat des Berylliums, ähnlich wie das des Aluminiums, mit Kaliumsulfat ein schwer lösliches Doppelsalz. Indessen steht das Beryllium seinen meisten Verbindungen nach viel näher dem Magnesium, als dem Aluminium.

Das Beryllium kommt in der Natur nur selten vor, hauptsächlich im Beryll, einem Doppelsilicat von Aluminium und Beryllium $(SiO_3)_6Al_2Be_3$. Der Smaragd hat dieselbe Zusammensetzung und ist nur durch eine geringe Menge Chromoxyd grün gefärbt.

Das metallische Beryllium wird durch Glühen von Chlorberyllium mit Natrium erhalten und ist ein weisses, dehnbares Metall vom specif. Gewicht 2,1. Es zersetzt Wasser noch nicht beim Kochen. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es an der Luft nicht oxydirt. Erhitzt, brennt es an der Luft mit sehr hellem Licht, aber nur, wenn es fein zertheilt ist, nicht aber (wie das Magnesium) in compacter Masse. Durch verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure, wie auch durch Kali- und Natronlauge wird es leicht gelöst.

Berylliumchlorid $BeCl_2$ wird ähnlich dem Aluminiumchlorid durch Glühen eines Gemenges von Berylliumoxyd und Kohle im Chlorstrom erhalten. Es sublimirt leicht in glänzenden Nadeln, die an der Luft zerfliessen. Aus wässeriger Lösung krystallisirt es mit $4H_2O$; beim Trocknen erleidet es, ähnlich dem Magnesiumchlorid, eine Zersetzung.

Die Salze des Berylliums haben einen süsslichen Geschmack, weshalb dasselbe auch Glycium genannt worden ist. Ammoniak scheidet aus den löslichen Salzen einen weissen, gelatinösen Niederschlag von Berylliumhydroxyd $Be(OH)_2$ aus. Derselbe löst sich leicht in Kali- und Natronlauge, wird aber beim Kochen der Lösung wieder ausgeschieden. Beim Erhitzen zersetzt sich das Hydroxyd in Wasser und Berylliumoxyd BeO, das ein weisses amorphes Pulver vom specif. Gewicht 3,08 bildet.

Berylliumsulfat SO_4Be krystallisirt aus Wasser bei verschiedenen Temperaturen mit 4 oder mit 7 Molecülen Wasser, von denen 1 Molecül fester gebunden ist. Mit Magnesiumsulfat krystallisirt es in isomorpher Mischung. Das Doppelsalz $SO_4Be.SO_4K_2 + 3H_2O$ ist, ähnlich dem Alaune, in Wasser schwer löslich.

Zink.

$Zn = 65,2.$

Die natürlichen Verbindungen der Schwermetalle, haben meistens ein hohes specif. Gewicht, besitzen häufig Metallglanz, finden sich gewöhnlich in den ältern krystallinischen Gesteinen in Gängen oder Adern abgelagert, und werden Erze genannt. Die wichtigsten Zinkerze sind der Edelgalmei (Zinkcarbonat CO_3Zn), der gewöhnliche Galmei (ein Gemenge von Zinksilicat und Zinkcarbonat) und die Zinkblende (Schwefelzink ZnS). Die Hauptfundörter dieser Erze finden sich in Schlesien, England, Belgien und Polen. Zur Abschei-

dung des metallischen Zinks wird der Galmei oder die Zinkblende durch Rösten an der Luft in Zinkoxyd übergeführt und letzteres mit Kohle gemengt in thönernen cylindrischen Röhren geglüht. Hierbei wird das Oxyd reducirt:

$$ZnO + C = Zn + CO$$

und das freigewordene Zink destillirt über. In den Vorlagen sammelt sich neben geschmolzenem compactem Zink auch eine graue, pulverförmige Masse an, welche Zinkstaub genannt wird und aus einem Gemenge von Zinkoxyd mit feinzertheiltem metallischem Zink besteht. Der Zinkstaub wird in den Laboratorien als starkes Reductionsmittel angewandt.

Das **metallische Zink** besitzt eine bläulichweisse Farbe und zeigt grob krystallinischen Bruch; sein specif. Gewicht beträgt 7—7,2. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde und kann gepulvert werden; bei 100—150^0 wird es geschmeidig und kann dann in dünne Blätter gewalzt und zu Draht ausgezogen werden. Bei 200^0 wird es aufs neue spröde und lässt sich dann leicht stossen. Es schmilzt bei 412^0 und destillirt bei gegen 1000^0.

An feuchter Luft bedeckt sich das Zink mit einer dünnen Schicht von basischem Carbonat. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit sehr intensivem, bläulichweissem Licht zu Zinkoxyd. Compactes Zink zersetzt Wasser nur in der Rothgluth; der Zinkstaub wirkt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. In verdünnten Säuren ist das Zink leicht löslich; durch Kali- oder Natronlauge, wie auch durch Ammoniak wird es beim Kochen unter Wasserstoffausscheidung gelöst.

Wegen seiner geringen Veränderlichkeit an der Luft findet das Zink ausgedehnte Verwendung als Zinkblech, zum Guss von Statuen und architectonischen Verzierungen und zum Verzinken von Eisenblech (galvanisirtes Eisen). Ferner bildet es einen Bestandtheil vieler wichtiger Legirungen, wie Messing und Argentan (siehe diese).

Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$ wird aus den wässrigen Lösungen der Zinksalze durch Alkalien als ein weisses amorphes Pulver gefällt, das in Kali- und Natronlauge und in Ammoniak leicht löslich ist; Beim Erhitzen zerfällt es in Wasser und Zinkoxyd.

Zinkoxyd ZnO wird gewöhnlich durch Glühen von gefälltem basischem Carbonat dargestellt und dient unter dem Namen Zinkweiss als sehr beständige weisse Farbe. Das durch Verbrennen von Zink erhaltene Zinkoxyd bildet eine weisse, voluminöse, flockige Masse, *flores Zinci* oder *lana philosophica* genannt. Beim Erhitzen nimmt das Zinkoxyd eine gelbe Färbung an, die beim Erkalten wieder verschwindet. In der Natur kommt das Zinkoxyd als Rothzinkerz vor, das durch andere Beimengungen gefärbt ist.

Zinkchlorid $ZnCl_2$, wasserfreies, wird durch Erhitzen von Zink in einem Chlorstrom, durch Verdampfen der Lösung von Zink in Salzsäure und durch Destillation von Zinksulfat mit Calciumchlorid erhalten. Es bildet eine weisse zerfliessliche Masse, welche beim Erhitzen schmilzt und unzersetzt sublimirt. In reiner wässeriger Lösung zersetzt sich das Zinkchlorid beim Verdampfen theilweisse (ähnlich wie $MgCl_2$) in Zinkoxyd und Chlorwasserstoff. Mischt man die concentrirte Lösung von Zinkchlorid mit Zinkoxyd, so erhält man eine plastische Masse, die in kurzer Zeit erhärtet; ähnlich verhält sich auch ein Gemenge von $MgCl_2$ und MgO. In beiden Fällen beruht die Erhärtung auf der Bildung basischer Oxychloride, wie z. B. $Zn\begin{cases}Cl\\OH.\end{cases}$ Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet Zinkchlorid zerfliessliche Doppelsalze, z. B. $ZnCl_2.2KCl$. Mit Ammoniak giebt es verschiedene Verbindungen, unter denen sich $ZnCl_2.NH_3$ durch grosse Beständigkeit auszeichnet.

Zinksulfat SO_4Zn, schwefelsaures Zink, wird durch Auflösen von Zink in Schwefelsäure erhalten. Im Grossen stellt man es gewöhnlich durch gelindes Rösten von Zinkblende (ZnS) dar; durch Auslaugen entzieht man der Masse das gebildete Zinksulfat. Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur aus Wasser mit $7H_2O$ (Zinkvitriol) in rhombischen Krystallen, die mit Bittersalz isomorph sind. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet es Doppelsalze, die 6 Mol. H_2O enthalten (Seite 311).

Zinkcarbonat CO_3Zn, kohlensaures Zink, kommt natürlich als edler Galmei oder Zinkspath in hexagonalen Kry-

stallen vor. Fügt man zu der wässrigen Lösung eines Zinksalzes Natriumcarbonat, so scheiden sich basische Carbonate von wechselnder Zusammensetzung aus.

Zinksulfid ZnS findet sich natürlich als Zinkblende, die gewöhnlich durch Eisenoxyd oder andere Beimengungen braun gefärbt ist. In Gestalt eines weissen Niederschlages wird es durch Schwefelammonium aus löslichen Zinksalzen gefällt. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in verdünnten Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure; es wird daher durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Zinklösung gefällt. Es dient diese Reaction zur Trennung des Zinks von andern Metallen.

Zinksilicat $SiO_4Zn_2 + H_2O$ kommt in rhombischen Krystallen als Kieselzinkerz vor und begleitet häufig den Galmei.

Cadmium.

Cd = 112.

Das Cadmium begleitet sehr häufig das Zink in seinen Erzen. Im schlesischen Galmei findet es sich bis zu 5 Procenten und wurde in demselben 1819 entdeckt. Da es leichter flüchtig ist als das Zink, so destillirt es bei der Gewinnung des letzteren zuerst über und kann leicht aus den ersten Portionen des Destillates abgeschieden werden. Es ist ein weisses, zähes und ziemlich weiches Metall vom specifischen Gewicht 8,6. Es schmilzt bei 315° und siedet bei 860°. An der Luft verändert es sich nur wenig. Erhitzt, verbrennt es unter Ausscheidung eines braunen Rauches von Cadmiumoxyd. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist es nur schwierig löslich, es löst sich aber leicht in Salpetersäure. Aus den löslichen Cadmiumsalzen scheidet Zink metallisches Cadmium aus.

Das specifische Gewicht der Cadmiumdämpfe ist von St. Claire-Deville zu 3,9 (Luft = 1) oder 56 (H = 1) gefunden worden. Das Moleculargewicht des Cadmiums ist daher = 112. Da nun das Atomgewicht des Cadmiums (aus seiner specifischen Wärme und aus der Gasdichte der flüchtigen Verbindungen erschlossen) ebenfalls = 112 ist, so folgt daraus, dass das Gasmolecül des Cad-

miums aus nur einem Atome besteht. Wir sahen, dass die Molecüle der andern Elemente in Gasform aus zwei oder mehreren Atomen bestehen (O_2, N_2, O_4, S_6). Das Cadmium bildet demnach eine Ausnahme von dieser Regel. Aehnlich dem Cadmium verhält sich auch das Quecksilber und wahrscheinlich auch andere zweiwerthige Metalle, wie das Zink. Es erinnern diese Verhältnisse an das Verhalten der Kohlenwasserstoffradicale: während die zwei- oder vierwerthigen Gruppen, z. B. Aethylen C_2H_4 und Acetylen C_2H_2, im freien Zustande existiren, können die einwerthigen Gruppen (wie CH_3, CN) nicht frei auftreten, sondern verdoppeln sich, wenn sie aus ihren Verbindungen ausgeschieden werden.

Unter den Verbindungen des Cadmiums erwähnen wir folgende:

Cadmiumhydroxyd $Cd(OH)_2$ wird aus den löslichen Cadmiumsalzen durch Alkalien als ein weisses Pulver gefällt, das in Kali- und Natronlauge unlöslich, in Ammoniak aber leicht löslich ist.

Cadmiumoxyd CdO, durch Glühen von Cadmiumnitrat dargestellt, bildet ein aus mikroskopischen Octaëdern bestehendes braunschwarzes Pulver.

Cadmiumchlorid $CdCl_2$ krystallisirt aus Wasser mit $2H_2O$, und kann ohne Zersetzung getrocknet werden. Das trockne Salz ist schmelzbar und flüchtig.

Cadmiumjodid CdJ_2 wird durch directe Einwirkung von Jod auf metallisches Cadmium bei Gegenwart von Wasser erhalten und krystallisirt aus Wasser in glänzenden hexagonalen Tafeln. Es findet in der Photographie Anwendung.

Cadmiumsulfat SO_4Cd, schwefelsaures Cadmium, krystallisirt aus Wasser, nicht wie die Sulfate von Zink und Magnesium mit $7H_2O$, sondern nur mit $3H_2O$; die Krystalle verwittern an der Luft. Dennoch bildet es mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze, z. B. $SO_4Cd.SO_4K_2 + 6H_2O$, die denen des Zinks und Magnesiums ganz ähnlich und isomorph sind.

Cadmiumsulfid CdS findet sich in der Natur als Greenockit in gelben hexagonalen Prismen. Aus den Lösungen der Cadmiumsalze wird es durch Schwefelwasserstoff als gelbes, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver gefällt. Es dient als gelbe Malerfarbe.

Die Legirungen des Cadmiums besitzen meist eine niedrige Schmelztemperatur. Cadmiumamalgam bildet, frisch bereitet, eine weiche plastische Masse, die in kurzer Zeit erhärtet; sie dient zum Plombiren der Zähne.

Die chemische Energie des Cadmiums ist schwächer als die des Zinks; es äussert sich dies unter Anderm darin, dass Cadmium durch Zink aus seinen Salzen verdrängt wird. Wir sahen, dass bei den Elementen der Gruppe des Kaliums und Calciums die chemische Energie umgekehrt mit steigendem Atomgewicht zunimmt: Calcium ist energischer als Rubidium, Baryum energischer als Calcium. Es ist nun bemerkenswerth, dass fast durchgehends die zu den zweiten Untergruppen der sieben Hauptgruppen des periodischen Systems der Elemente (vgl. S. 239) gehörenden Elemente mit steigendem Atomgewicht eine ähnliche Abschwächung der chemischen Energie aufweisen, diewie Glieder der Magnesiumgruppe: Kupfer verdrängt Silber; Phosphor ist energischer als Arsen und Antimon; Schwefel energischer als Selen und Silber; Chlor verdrängt Brom und Jod.

Kupfer und Silber.

Kupfer und Silber stehen der Grösse ihrer Atomgewichte nach in einer ähnlichen Beziehung zu den Metallen der Alkaligruppe, speciell zum Natrium, wie Zink und Cadmium zum Magnesium:

Mg 24	Zn 65,2	Cd 112
Na 23	Cu 63	Ag 108.

Diese Beziehungen äussern sich auch in einiger Aehnlichkeit des Kupfers und Silbers mit dem Natrium in ihren Verbindungen. Alle drei Metalle geben Verbindungen der Form MeX, in welcher sie einwerthig auftreten. Einige dieser Verbindungen sind isomorph; so krystallisiren NaCl, CuCl und AgCl in Formen des regulären Systems. Aber auf diese, so zu sagen äussere Eigenschaften beschränkt sich auch beinahe die Aehnlichkeit von Kupfer und Silber mit dem Natrium. Aehnlich wie die beiden Schwermetalle Zink und Cadmium vielen Eigenschaften nach von dem leichten Metall Magnesium differiren (Seite 307), so unterscheiden sich auch, und zwar in noch höherem Grade, die ein hohes specif. Gewicht besitzenden Metalle Kupfer und Silber von dem leichten

Alkalimetall Natrium. Es erklärt sich dies theilweise aus der mittleren Stellung, welche diese beiden Metalle zwischen der Gruppe VIII und der Gruppe II des periodischen Systems der Elemente einnehmen.

In den nach der Form $\overset{\mathrm{I}}{Me}X$ constituirten Verbindungen, in welchen Kupfer und Silber einwerthig erscheinen, weisen diese beiden Metalle eine grosse Aehnlichkeit, wie ihren chemischen, so ihren physikalischen Eigenschaften nach auf. Das Kupfer vermag aber noch andere Verbindungen von der Form $\overset{\mathrm{II}}{Cu}X_2$ (Oxydverbindungen) zu bilden, in welchen es zweiwerthig auftritt. Diese Oxydverbindungen des Kupfers sind viel beständiger, als die Oxydulverbindungen (CuX), und bilden die gewöhnlichsten Salze des Kupfers. Für das Silber dagegen sind die entsprechenden Verbindungen der Form AgX_2 nicht bekannt.

Während mithin das Kupfer in seinen Oxydulverbindungen dem Silber (und in geringerem Grade dem Natrium) ähnlich ist, zeigt es in seinen Oxydverbindungen volle Aehnlichkeit mit den Metallen der Magnesiumgruppe und andern zweiwerthigen Metallen. So sind die schwefelsauren Salze von Magnesium, Zink, Kupferoxyd (CuO), Eisenoxydul (FeO), Nickeloxydul (NiO), Kobaltoxydul (CoO), Manganoxydul (MnO) ganz gleich constituirt, einander sehr ähnlich und isomorph. Wir sehen demnach, dass die Aehnlichkeit der Metalle häufig durch die Gleichheit der Formen oder Typen ihrer Verbindungen, das heisst durch die Werthigkeit der Metalle, bedingt wird. Wenn ein Metall mehrere Verbindungsreihen nach verschiedenen Typen bildet, so ist gewöhnlich jede Reihe mehr oder weniger mit den nach gleichem Typus gebildeten Verbindungen anderer Metalle ähnlich. In dieser Weise zeigt sich die Aehnlichkeit der Verbindungen folgender Typen oder Verbindungsstufen:

Na_2O Natriumoxyd	Ag_2O Silberoxyd	Cu_2O Kupferoxydul	Au_2O Goldoxydul	Tl_2O Thalliumoxydul
	ZnO Zinkoxyd	CuO Kupferoxyd	FeO Eisenoxydul	
Al_2O_3 Aluminiumoxyd	Fe_2O_3 Eisenoxyd	Au_2O_3 Goldoxyd	Tl_2O_3 Thalliumoxyd.	

Silber.

$Ag = 108$.

Das Silber kommt in der Natur gediegen vor. Unter seinen Erzen sind die wichtigsten der Silberglanz (Schwefelsilber Ag_2S) und verschiedene Verbindungen mit Schwefel, Arsen, Antimon, Kupfer und anderen Metallen (Rothgiltigerz Ag_3SbS_3, Fahlerz, Silberkupferglanz $(CuAg)S$). Seltener findet es sich in Verbindung mit Chlor (Hornsilber $AgCl$), Brom und Jod. Ferner finden sich geringe Mengen Schwefelsilber in fast jedem Bleiglanze (PbS). Die Hauptfundorte der Silbererze sind America (Chili, Mexico, Californien), Sachsen (Freiberg), Ungarn, der Altai und Nertschinsk.

Metallurgie des Silbers. Die Abscheidung des Silbers aus seinen Erzen ist ziemlich complicirt und sehr verschiedenartig; ihre ausführlichere Beschreibung fällt in das Gebiet der Metallurgie. Die silber- und kupferhaltenden Erze werden nach dem gegenwärtig in Sachsen und im Harz üblichen Verfahren in zerkleinertem Zustande geröstet und mit kieselerdehaltenden Schlacken geschmolzen. Man erhält so, ähnlich wie bei der Verhüttung des Kupfers, einen Kupferstein, der aus Schwefeleisen, Schwefelkupfer und Schwefelsilber besteht. Derselbe wird in Flammenöfen oxydirt und aus dem erhaltenen Gemenge von Eisenoxyd, Kupferoxyd und Silbersulfat (SO_4Ag_2), letzteres durch Wasser ausgezogen. Aus der wässerigen Lösung des Silbersulfats wird das Silber durch Kupfer ausgefällt.

Früher wurde in Sachsen die Abscheidung des Silbers nach dem sog. Amalgamations-Verfahren ausgeführt. Nach diesem Verfahren wird das Gemenge der Schwefelerze mit Chlornatrium geröstet, wobei Chlorsilber entsteht. Die zerkleinerte Masse wird sodann in rotirenden Fässern mit Eisenspähnen und Wasser durchgemengt. Hierbei scheidet das Eisen aus dem Chlorsilber metallisches Silber aus: $2AgCl + Fe = FeCl_2 + 2Ag$. Das ausgeschiedene Silber wird dann, um es von verschiedenen Beimengungen zu trennen, in Quecksilber aufgelöst, und das gebildete flüssige Amalgam geglüht; das Quecksilber destillirt über und es hinterbleibt Silber. Wegen Mangels an Brennmaterial wird die Ueberführung der Silbererze in Chlorsilber in Mexico und Peru durch Mengung der Erze mit Chlornatrium und Kupfersulfat bei Gegenwart von Wasser ausgeführt. Es bildet sich hierbei Kupferchlorür, welches mit Schwefelsilber sich in Chlorsilber und Kupfersulfür umsetzt: $2CuCl + Ag_2S = Cu_2S + 2AgCl$.

Die Abscheidung des Silbers aus silberhaltigem Bleiglanz geschieht folgendermassen. Man gewinnt zuerst, nach dem beim

Blei zu beschreibenden Verfahren, metallisches Blei. Hierbei geht alles im Erz enthaltene Silber in das Blei über und kann letzterem selbst dann mit Gewinn entzogen werden, auch wenn es nicht mehr als $^1/_{100}$ $^0/_0$ desselben ausmacht. Man schmilzt dazu das metallische Blei und lässt es langsam erkalten; hierbei krystallisirt zuerst reines Blei aus, welches mittelst Sieben ausgeschöpft wird, während eine leicht schmelzbare Legirung von Blei mit mehr Silber zurückbleibt. Diese Pattinsoniren genannte Operation wird so oft wiederholt, bis das rückständige flüssige Blei 1 Procent Silber enthält. Man unterwirft dann das silberreiche Blei der Cupellation (Treibarbeit), d. h. man schmilzt es bei Luftzutritt in Flammenöfen, deren Sohle aus einer porösen Masse besteht. Hierbei wird das Blei zu leichtflüssigem Bleioxyd oxydirt, welches theils aus Seitenöffnungen des Treibherdes abfliesst, theils von der porösen Sohle des Herdes (der Capelle) eingesogen wird; das nicht oxydirte Silber hinterbleibt auf der Capelle in metallischem Zustande.

Das gewöhnlich verkommende Silber (Werksilber) ist nicht rein, sondern enthält stets in grösserer oder geringerer Menge Kupfer und Spuren anderer Metalle. Um chemisch reines Silber darzustellen, wird das Werksilber in Salpetersäure gelöst, und aus der erhaltenen Lösung der Nitrate mittelst Salzsäure Chlorsilber gefällt ($NO_3Ag + HCl = AgCl + NO_3H$). Letzteres wird daun nach verschiedenen Methoden reducirt; entweder durch Schmelzen mit Natriumcarbonat, oder durch Einwirkung von Zink oder Eisen bei Gegenwart von Wasser:

$$2AgCl + Zn = ZnCl_2 + 2Ag.$$

Das Silber ist ein rein weisses, stark glänzendes Metall vom specif. Gewicht 10,5. Es ist ziemlich weich und sehr dehnbar und kann zu sehr dünnem Draht ausgezogen werden. Es krystallisirt in regulären Octaedern. Es schmilzt bei gegen 1000° und verwandelt sich in der Knallgasflamme in einen grünlichen Dampf. Durch Sauerstoff wird Silber nicht oxydirt: bei der Einwirkung von Ozon bedeckt es sich mit einer sehr dünnen Schicht von Silberhyperoxyd. Im geschmolzenen Zustande absorbirt Silber 22 Volumen Sauerstoff, ohne sich jedoch mit ihm chemisch zu verbinden; beim Abkühlen entweicht der absorbirte Sauerstoff wieder.

Mit den Halogenen vereinigt sich Silber direct, bei der Einwirkung von Salzsäure bedeckt es sich mit einer unlös-

lichen Schicht von Chlorsilber. Mit starker Schwefelsäure gekocht wird es zu Silbersulfat gelöst.

$$2Ag + 2SO_4H_2 = SO_4Ag_2 + SO_2 + 2H_2O.$$

Das beste Lösungsmittel für Silber ist Salpetersäure, welche schon in verdünntem Zustande und in der Kälte es zu Silbernitrat löst.

Da das Silber ziemlich weich ist, wird es in der Praxis stets legirt mit Kupfer angewandt, wodurch es eine grössere Härte erlangt. Die meisten Silbermünzen (Thaler, Mark, Gulden, Francs) bestehen aus 90 % Silber und 10 % Kupfer· die englischen Schillings enthalten 92,5 % Silber. Der Gehalt an Silber in Legirungen wird gewöhnlich in Deutschland nach der Anzahl Lothe bestimmt, welche in einer Mark Silber (= 16 Loth) enthalten sind; die gewöhnlichen Silbergeräthe sind 12-löthig, d. h. enthalten 75 % Silber.

Mit Sauerstoff bildet das Silber 3 Verbindungen, von denen jedoch nur das Oxyd entsprechende Salze giebt.

Silberoxyd Ag_2O scheidet sich aus der Lösung von Silbernitrat durch Kali- oder Natronlauge, als ein dunkelbrauner amorpher Niederschlag aus. Es löst sich etwas in Wasser und bläut rothes Lackmuspapier. Hierin, wie auch in der neutralen Reaction des Silbernitrates äussert sich die stark basische, alkaliähnliche Natur des Silbers und seines Oxydes; die löslichen Salze aller anderen schweren Metalle zeigen saure Reaction. Beim Glühen zersetzt sich Silberoxyd in Silber und Sauerstoff; durch Wasserstoff wird es schon bei 100^0 reducirt. Das Silberhydroxyd AgOH ist nicht bekannt; das feuchte Silberoxyd reagirt jedoch meistens ähnlich den Hydroxyden.

Löst man frisch gefälltes Silberoxyd in Ammoniakwasser, so scheiden sich beim Verdunsten der Lösung schwarze Krystalle $Ag_2O.2NH_3$ aus, welche in trockenem Zustande bei der geringsten Berührung explodiren (Knallsilber).

Silbersuboxyd Ag_4O, welches dem Kaliumsuboxyd entspricht, entsteht beim Erhitzen von citronensaurem Silber im Wasserstoffstrom und bildet ein schwarzes, sehr unbeständiges Pulver, das sich leicht in Silberoxyd und Silber zersetzt.

Silbersuperoxyd AgO oder Ag_2O_2 entsteht beim Ueberleiten von Ozon über Silber oder Silberoxyd, und bei der Zer-

setzung von Silbernitratlösung durch den galvanischen Strom. Es bildet schwarze, glänzende Octaëder und zersetzt sich bei 100° in Ag_2O und Sauerstoff.

Silberchlorid $AgCl$ kommt in der Natur als Hornsilber vor. Fügt man zu den Lösungen der Silbersalze Salzsäure, so scheidet es sich als ein weisser käsiger Niederschlag aus; derselbe schmilzt bei 260° zu einer Flüssigkeit, welche zu einer hornartigen Masse erstarrt. Das Silberchlorid ist in Säuren unlöslich, es löst sich etwas in Chlornatriumlösung, sehr leicht aber in Ammoniak, Cyankalium und unterschwefligsaurem Natrium. Aus der ammoniakalischen Lösung krystallisirt es in grossen regulären Octaëdern. Trockenes Chlorsilber absorbirt 10 % Ammoniakgas und bildet mit ihm eine weisse Verbindung $2AgCl.3NH_3$, welche schon bei 38° Ammoniak ausscheidet.

Silberbromid $AgBr$ wird durch Bromwasserstoff oder lösliche Brommetalle aus den Silbersalzen gefällt. Es hat eine hellgelbe Farbe und löst sich schwieriger in Ammoniak als Chlorsilber, — im Uebrigen ist es letzterem ganz ähnlich. In Chlorgas erhitzt, verwandelt es sich in Silberchlorid.

Silberjodid AgJ unterscheidet sich von dem Chloride und Bromide durch seine gelbe Farbe und seine Unlöslichkeit in Ammoniak. Durch HJ-Säure wird es leicht gelöst zu $AgJ.HJ$, das sich beim Verdunsten der Lösung in glänzenden Schuppen ausscheidet. In Chlor- oder Bromgas erhitzt wird es in Silberchlorid resp. Silberbromid verwandelt; umgekehrt werden aber Chlor- und Bromsilber durch Einwirkung wässeriger Jodwasserstoffsäure in Jodsilber übergeführt.

Chlor-, Brom- und Jodsilber werden durch Einwirkung von Sonnenlicht, wie auch anderer chemisch wirksamer Strahlen (Magnesiumlicht, Phosphorlicht) anfangs violett, später dunkel schwarz gefärbt, wobei sie wahrscheinlich in Verbindungen der Form Ag_2X übergeführt werden. In so verändertem Zustande besitzen sie die Fähigkeit, fein zertheiltes metallisches Silber zu fixiren; es beruht hierauf ihre Anwendung in der Photographie.

Bei photographischen Aufnahmen wird zuerst ein Negativ dargestellt. Man übergiesst eine Glasplatte mit Collodium (einer Lösung von Pyroxylin in Aether-Alkohol), welches Haloidsalze von

Kalium oder Cadmium gelöst enthält. Nach dem Verdunsten des Aethers bedeckt sich die Glasplatte mit einer trocknen Collodiumschicht, die Haloidsalze enthält. Hierauf taucht man die Platte in ein Bad von Silbernitrat, wodurch auf ihrer Oberfläche Halogenverbindungen des Silbers niedergeschlagen werden. Die so präparirte Platte wird hierauf in der Camera obscura dem Lichte ausgesetzt, und dann, nach der Aufnahme, in eine Lösung von Pyrogallussäure oder Eisensulfat untergetaucht. Durch diese reducirenden Substanzen wird metallisches Silber in fein zertheiltem Zustande abgeschieden, welches sich auf den durch das Licht veränderten Stellen niederschlägt. Hierauf bringt man die Platte in eine Lösung von Cyankalium, welches die durch das Licht nicht veränderten Haloidsalze des Silbers auflöst, während das metallische Silber unverändert zurückbleibt (Fixirung der Platte). Das so erhaltene Negativ ist an den vom Licht beschienenen Stellen mit einer dunklen Silberschichte bedeckt, während die den Schatten des aufgenommenen Gegenstandes entsprechenden Stellen durchsichtig sind. Die Copirung des Glasnegatives auf Papier wird in ganz ähnlicher Weise ausgeführt.

Silbercyanid $AgCN$ wird aus Silberlösungen durch Cyankalium als ein weisser käsiger Niederschlag gefällt, der durch Licht nicht verändert wird. Es löst sich leicht in Ammoniak und Cyankalium, wobei es mit letzterem die krystallinische Verbindung $AgCN.KCN$ bildet. Die Lösung in Cyankalium dient zur galvanischen Versilberung von Metallen.

Silbernitrat NO_3Ag, salpetersaures Silber, wird durch Auflösen von reinem Silber in etwas verdünnter Salpetersäure erhalten, und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in grossen rhombischen Tafeln. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 1 Theil Wasser oder in 4 Theilen Alkohol. Es schmilzt bei gegen 200^0 und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen in Sauerstoff und Silbernitrit NO_2Ag, das bei noch höherer Temperatur in Stickstoff, Sauerstoff und Silber zerfällt. Im Sonnenlicht färbt es sich unter Ausscheidung von metallischem Silber schwarz. Auch durch organische Substanzen wird Silber reducirt. Das Silbernitrat dient unter anderem zum Beizen von Wunden (Höllenstein).

Beim Auflösen von Werksilber in Salpetersäure erhält man ein Gemenge von Silbernitrat mit Kupfernitrat. Um aus einem solchen Gemenge das Silbersalz abzuscheiden, schmilzt man es bei dunkler Rothgluth, wodurch das Kupfer-

nitrat in Kupferoxyd zersetzt wird; das unveränderte Silbernitrat wird durch Wasser ausgezogen.

Silbernitrit NO_2Ag, salpetrigsaures Silber, wird aus der concentrirten Lösung von Silbernitrat durch Kaliumnitrit gefällt. Es krystallisirt in Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind.

Silbersulfat SO_4Ag_2, schwefelsaures Silber, wird durch Auflösen von Silber in heisser Schwefelsäure erhalten und krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, die in Wasser schwer löslich sind. Es ist isomorph mit dem wasserfreien Natriumsulfat.

Silbersulfit SO_3Ag_2, schwefligsaures Silber, scheidet sich als weisser käsiger Niederschlag aus, wenn man der Lösung von Silbernitrat schweflige Säure hinzufügt. Es schwärzt sich an der Luft und zersetzt sich schon bei 100°.

Silbersulfid Ag_2S, Schwefelsilber, kommt in regulären Octaëdern krystallisirt als Silberglanz vor. Fügt man zu Silberlösungen Schwefelwasserstoff, so wird es als amorpher, schwarzer Niederschlag gefällt. Beim vorsichtigen Glühen an der Luft wird es zu Silbersulfat oxydirt. Es ist in Wasser und Ammoniak unlöslich und löst sich nur sehr schwierig in kochender Salpetersäure.

Versilberung. Wenn das Silber mehr als 15 % Kupfer enthält, so zeigt es eine gelbliche Farbe. Um aus solchem Silber verfertigten Gegenständen eine rein weisse Farbe zu geben, erhitzt man sie bei Luftzutritt in der Rothglühhitze. Das Kupfer wird hierbei an der Oberfläche oxydirt, und kann derselben durch verdünnte Schwefelsäure entzogen werden. Die nur reines Silber enthaltende matte Oberfläche wird sodann polirt.

Das Versilbern der Metalle und Legirungen (Neusilber, Argentan) wird auf trocknem oder nassem Wege ausgeführt. Bei der Feuerversilberung trägt man auf die Oberfläche der zu versilbernden Gegenstände mittelst einer Bürste flüssiges Silberamalgam auf und erhitzt sie in einem Ofen: das Quecksilber verflüchtigt sich, die mit Silber bedeckte matte Oberfläche wird polirt.

Die galvanische Versilberung hat gegenwärtig fast alle andern Verfahren verdrängt. Sie beruht auf der electrolytischen Zersetzung der Lösung von Cyansilber-Cyankalium AgCN.KCN, wobei das Silber am electronegativen Pol ausgeschieden wird, und sich auf der mit der Electrode verbundenen metallischen Oberfläche niederschlägt.

Um Glas zu versilbern, bedeckt man es mit einer Mischung von ammoniakalischer Silberlösung mit reducirenden organischen

Substanzen, wie Aldehyd, Milchzucker, Weinsäure. Unter bestimmten Bedingungen setzt sich dann das reducirte Silber auf dem Glase als gleichmässiger Metallspiegel ab.

Erkennung der Silberverbindungen. Salzsäure fällt aus sauren Silberlösungen weisses käsiges Silberchlorid, das in Ammoniak leicht löslich ist. Durch Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber wird aus den Lösungen der Silbersalze, wie aus vielen unlöslichen Verbindungen (wie $AgCl$) metallisches Silber ausgeschieden.

Kupfer.

$Cu = 63.5.$

In gediegenem Zustande findet sich das Kupfer, häufig in Würfeln und Octaëdern krystallisirt, in beträchtlichen Massen in America, China, Japan, wie auch in Schweden und am Ural. Von seinen Erzen sind die wichtigsten und verbreitesten: Rothkupfererz (Kupferoxydul Cu_2O), Malachit und Lasur (basische Kupfercarbonate), Kupferglanz (Cu_2S) und besonders Kupferkies oder Buntkupfererz ($CuFeS_2$).

Metallurgie des Kupfers. Die Gewinnung des Kupfers aus seinen sauerstoffhaltigen Erzen ist sehr einfach; durch Glühen der Erze mit Kohle wird metallisches Kupfer ausgeschmolzen. Complicirter ist die Verarbeitung der schwefelhaltigen Erze. Die zerkleinerten Erze werden zuerst an der Luft geröstet, wobei Schwefelkupfer theilweise zu Kupferoxyd oxydirt wird. Die Masse wird hierauf mit Sand, kieselerdehaltigen Flussmitteln und Kohle stark geglüht, wodurch das Schwefeleisen zu Eisenoxyd oxydirt wird und in die Schlacke übergeht. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Processes erhält man den sog. Kupferstein — ein Gemenge von Schwefelkupfer mit Kupferoxyd. Der Kupferstein wird mehrfach geröstet und geglüht, wobei durch Einwirkung von Kupferoxyd auf Schwefelkupfer metallisches Kupfer gebildet wird:

$$2CuO + CuS = 3Cu + SO_2.$$

Das ausgeschmolzene Kupfer wird dann nochmals, um es vom Kupferoxyd zu befreien, mit Kohle verschmolzen.

Um chemisch reines Kupfer zu erhalten, erhitzt man reines Kupferoxyd im Wasserstoffstrome, oder man zersetzt die Lösung von Kupfersulfat auf galvanischem Wege.

Das metallische Kupfer besitzt die charakteristische rothe Farbe; in dünnen Blättchen scheint es mit grünem Lichte durch. Es ist ziemlich weich und dehnbar, und besitzt das specif. Gewicht 8,9. Es schmilzt gegen 1000°. An trockener Luft bleibt es unverändert, in feuchter bedeckt es sich allmählich mit einer grünen Schicht von Kupfercarbonat. Beim Erhitzen oxydirt es sich zu schwarzem Kupferoxyd.

Durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wird Kupfer nicht verändert; wenn es aber mit diesen Säuren befeuchtet der Luft ausgesetzt ist, absorbirt es Sauerstoff und löst sich allmählich. Aehnlich löst es sich auch in Ammoniakwasser. Durch heisse concentrirte Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Kupfersulfat gelöst. In verdünnter Salpetersäure löst es sich schon in der Kälte unter Entwicklung von Stickstoffoxyd. Aus den wässrigen Lösungen der Kupfersalze wird durch Zink und Eisen, ferner auch durch Phosphor, metallisches Kupfer ausgeschieden.

Das Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen, welche Kupferoxydul- (Cupro-) und Kupferoxyd- (Cupri-) Verbindungen genannt werden. In den Oxydverbindungen ist das Kupfer zweiwerthig:

$$CuO \quad CuCl_2 \quad Cu(OH)_2 \quad SO_4Cu.$$

Dieselben sind viel besändiger als die Oxydulverbindungen; es gehören zu ihnen die gewöhnlichen Salze des Kupfers. Sie gleichen in vielen Beziehungen den Verbindungen der andern zweiwerthigen Metalle, namentlich denen der Magnesiumgruppe und den Oxydulverbindungen des Eisens (FeO), Mangans (MnO), Cobalts und Nickels (vgl. S. 320).

Die Oxydulverbindungen des Kupfers sind dagegen sehr unbeständig und gehen leicht an der Luft durch Sauerstoffaufnahme in Oxydverbindungen über. Ihrem ganzen Verhalten nach sind sie den Silberverbindungen sehr ähnlich und zeigen dieselbe Zusammensetzung:

$$CuCl \quad CuJ \quad Cu_2O \quad Cu_2S.$$

Sauerstoffsalze derselben sind jedoch nicht bekannt.

Den oben gegebenen Formeln entsprechend, scheint das Kupfer in den Oxydulverbindungen, gleich dem Silber, einwerthig zu sein.

Es ist indessen nicht entschieden, ob wirklich diese Formeln die wahren Moleculargrössen ausdrücken, da wegen der Nichtflüchtigkeit der Kupferverbindungen wir kein Mittel besitzen, die Grösse der Molecüle festzustellen. Gewöhnlich nimmt man an, dass die Molecüle der Kupferoxydulverbindungen den verdoppelten Formeln entsprechen, dass auch in ihnen das Kupferatom zweiwerthig ist, und dass sie eine aus zwei Kupferatomen gebildete zweiwerthige Gruppe enthalten — wie aus nachstehenden Formeln ersichtlich:

$$Cu_2Cl_2 \text{ oder } \begin{matrix} CuCl \\ | \\ CuCl \end{matrix} \qquad Cu_2O \text{ oder } \begin{matrix} Cu \\ | \\ Cu \end{matrix}\!\!>\!O$$

Kupferchlorür Kupferoxydul.

Oxydulverbindungen des Kupfers.

Kupferoxydul Cu_2O, Cuproxyd, findet sich als Rothkupfererz in regulären Octaëdern krystallisirt. Künstlich erhält man es durch Kochen einer Lösung von Kupfersulfat und Traubenzucker mit Kaliumhydroxyd, wobei es sich als krystallinisches hellrothes Pulver ausscheidet. An der Luft verändert es sich nicht. In Ammoniakwasser ist es leicht löslich. Die Lösung absorbirt Sauerstoff und färbt sich unter Kupferoxydbildung blau. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure und anderen Sauerstoffsäuren bildet es Kupferoxydsalze, wobei die Hälfte des Kupfers metallisch ausgeschieden wird:

$$Cu_2O + SO_4H_2 = SO_4Cu + Cu + H_2O.$$

Kupferchlorür $CuCl$ oder Cu_2Cl_2, Cuprochlorid, entsteht beim Verbrennen von metallischem Kupfer in Chlorgas, beim Kochen der Lösung von Kupferchlorid mit Kupfer ($CuCl_2 + Cu = Cu_2Cl_2$), und bei der Einwirkung vieler reducirender Substanzen auf Kupferchlorid. Am bequemsten erhält man es, wenn man durch die concentrirte Lösung von Kupfersulfat und Chlornatrium Schwefeldioxyd leitet, wobei es sich als weisses glänzendes Pulver ausscheidet, das aus kleinen Tetraëdern besteht. An der Luft färbt es sich durch Sauerstoffaufnahme rasch grün, indem basisches Kupferchlorid $Cu\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$ gebildet wird. Das Kupferchlorür löst sich leicht in concen-

trirter Salzsäure und in Ammoniak; beide Lösungen besitzen die charakteristische Eigenschaft Kohlenoxydgas zu absorbiren.

Kupferjodür CuJ oder Cu_2J_2, Cuprojodid, wird aus den löslichen Kupferoxydsalzen durch Jodkalium gefällt:

$$SO_4Cu + 2KJ = CuJ + SO_4K_2 + J.$$

Indem man das mitgefällte Jod mittelst Aether auszieht, erhält man es als ein graues, in Säuren unlösliches Pulver.

Kupfersulfür Cu_2S, Cuprosulfid, findet sich in der Natur als Kupferglanz in Formen des rhombischen Systems krystallisirt. Es entsteht beim Verbrennen von Kupfer in Schwefeldampf und beim Erhitzen von Kupfersulfid im Wasserstoffstrome; nach dem Schmelzen erstarrt es zu Krystallen des regulären Systems. Mit Schwefelsilber verbunden bildet es den Kupfersilberglanz $\left.\begin{matrix}Cu\\Ag\end{matrix}\right\}S$ oder $Cu_2S.Ag_2S$, der mit dem Kupferglanz isomorph ist.

Zu den Verbindungen des einwerthigen Kupfers gehört auch der Kupferwasserstoff CuH oder Cu_2H_2. Er scheidet sich als gelber, bald braun werdender amorpher Niederschlag aus, wenn man die Lösung von Kupfersulfat mit unterphosphoriger Säure erwärmt. Schon bei 60^0 zerfällt er in Kupfer und Wasserstoff.

Oxydverbindungen des Kupfers.

Die vom Kupferoxyd derivirenden Salze (Cuprisalze) sind in ihren Krystallwasserverbindungen gewöhnlich blau oder grün gefärbt; im trockenen Zustande sind sie meist farblos.

Kupferhydroxyd $Cu(OH)_2$, Cuprihydroxyd, scheidet sich als voluminöser bläulicher Niederschlag aus, wenn man zu den löslichen Kupfersalzen Kali- oder Natronlauge zufügt. Beim Erwärmen, selbst unter Wasser, verliert es Wasser und verwandelt sich in schwarzes Kupferoxyd.

Kupferoxyd CuO, Cuprioxyd, wird gewöhnlich durch Glühen von Kupferspähnen an der Luft, oder auch durch Glühen von Kupfernitrat dargestellt und bildet ein schwarzes amorphes Pulver, das bei hoher Temperatur zusammensintert und

metallglänzend wird. Beim Erhitzen mit organischen Substanzen oxydirt es deren Kohlenstoff zu Kohlendioxyd und den Wasserstoff zu Wasser, wobei es selbst zu metallischem Kupfer reducirt wird; es beruht hierauf die Anwendung des Kupferoxyds zur Analyse der Kohlenstoffverbindungen.

Das Oxyd und das Hydroxyd des Kupfers lösen sich in Ammoniak mit dunkelblauer Farbe. Die Lösung besitzt die Eigenschaft, Holzfaserstoff (Papier, Baumwolle) zu lösen — Schweizer's ches Reagenz.

Kupferchlorid $CuCl_2$, Cuprichlorid, wird durch Auflösen von Kupferoxyd oder Kupfercarbonat in Salzsäure erhalten. Es krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. H_2O in hellgrünen rhombischen Nadeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen verliert das Hydrat Wasser und giebt wasserfreies Kupferchlorid, welches bei der Rothglühhitze in Chlor und Kupferchlorür zersetzt wird. Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet es schön krystallisirende Doppelsalze.

Kupferbromid ist dem Chlorid ganz ähnlich; das Jodid ist nicht bekannt, da es bei seiner Bildung sogleich in Kupferjodür und Jod zerfällt.

Kupfersulfat $SO_4Cu + 5H_2O$, schwefelsaures Kupfer, gewöhnlich Kupfervitriol genannt, kann durch Auflösen von Kupfer in concentrirter Schwefelsäure erhalten werden. Im Grossen gewinnt man es durch Rösten von Kupferglanz. Es bildet grosse blaue Krystalle des triklinischen Systems, welche an der Luft etwas verwittern. Bei 100° verliert es $4H_2O$; das fünfte Molecül Wasser scheidet sich erst über 200° aus. Das wasserfreie Salz ist farblos, absorbirt sehr begierig Wasser und bildet wieder blaues Hydrat.

Obgleich das Kupfersulfat nur mit $5H_2O$ krystallisirt, vermag es doch, ganz wie die Sulfate der Magnesiumgruppe (S. 311), mit Kalium- und Ammoniumsulfat Doppelsalze zu bilden, welche mit $6H_2O$ krystallisiren und mit den Doppelsalzen der Metalle der Magnesiumgrugpe isomorph sind.

Das Kupfersulfat wird in der Galvanoplastik angewandt. Zersetzt man seine Lösung durch den galvanischen Strom, so scheidet sich am negativen Pol Kupfer aus, welches auf den mit der Electrode verbundenen leitenden Gegenständen sich in gleichmässiger Schicht absetzt.

Fügt man zu der Lösung des Kupfersulfates Ammoniak, bis zur Wiederauflösung des anfangs gefällten Kupferhydroxydes, so erhält man eine dunkelblaue Flüssigkeit, aus welcher durch Alkohol ein dunkelblauer krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $SO_4Cu.4NH_3 + H_2O$ gefällt wird. Auf 150° erhitzt, verliert dieser Körper Wasser und 2 Mol. NH_3, und verwandelt sich in $SO_4Cu.2NH_3$. Man nimmt an, dass diese Körper Ammoniumsalze sind, in denen ein Theil des Wasserstoffs durch Kupfer ersetzt ist, und nennt sie Cuprammonium-Verbindungen, z. B.:

$$SO_4 \begin{matrix} \diagup NH_3 \diagdown \\ \diagdown NH_3 \diagup \end{matrix} Cu$$

Cuprammoniumsulfat.

Die andern löslichen Kupfersalze geben mit Ammoniak ganz analoge Verbindungen.

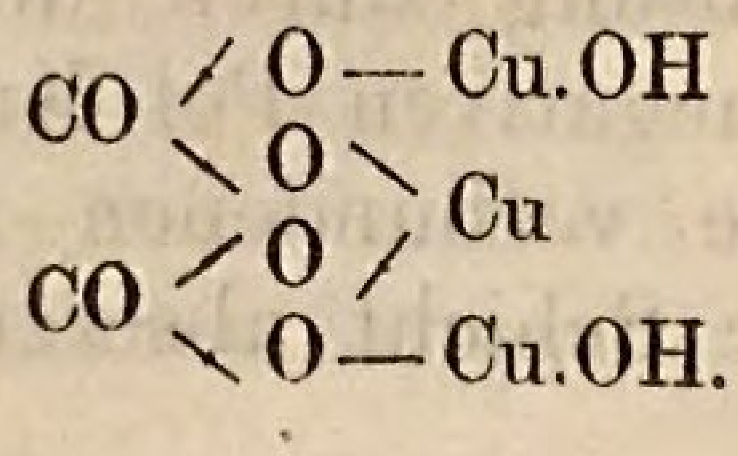
Kupfernitrat $(NO_3)_2Cu$, salpetersaures Kupfer, krystallisirt mit 3 oder mit 6 Molecülen Wasser, besitzt dunkelblaue Farbe und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen hinterlässt es Kupferoxyd.

Kupfercarbonate. Das neutrale Salz CO_3Cu ist nicht bekannt. Fügt man zu der warmen Lösung eines Kupfersalzes Natriumcarbonat, so scheidet sich das basische Carbonat $CO_3Cu.Cu(OH)_2$ oder $CO \begin{matrix} \diagup O.Cu.OH \\ \diagdown O.Cu.OH \end{matrix}$ als grüner Niederschlag aus. In der Natur kommt diese Verbindung als Malachit vor, in grössern Mengen namentlich in Sibirien.

Ein anderes basisches Salz $2CO_3Cu.Cu(OH)_2$ *) bildet den schön blauen Kupferlasur.

Kupferarsenit $(AsO_3)_2Cu$, arsenigsaures Kupfer, scheidet sich als schön hellgrüner Niederschlag aus, wenn man zu der Lösung eines Kupfersalzes Natriumarsenit hinzufügt. Unter dem Namen Scheele's Grün fand es früher als Farbe aus-

*)



gedehnte Anwendung, wird aber gegenwärtig wegen seiner Giftigkeit durch andere grüne Farben (wie Guignetsgrün und Anilingrün) ersetzt.

Kupfersulfid CuS wird durch Schwefelwasserstoff aus Kupferlösungen als schwarzer Niederschlag gefällt, der in verdünnten Säuren unlöslich ist. Im feuchten Zustande oxydirt es sich langsam an der Luft zu Kupfersulfat. Im Wasserstoffstrome erhitzt bildet es Kupfersulfür Cu_2S.

Legirungen des Kupfers. Reines Kupfer ist sehr dehnbar und lässt sich leicht walzen und zu feinem Draht ausziehen. Es kann aber nicht gut in Formen gegossen werden, da es sich beim Abkühlen ungleichmässig zusammenzieht und die Formen nicht ausfüllt. Man gebraucht daher zu Gusswaaren Legirungen des Kupfers, welche ausserdem noch andere technisch schätzbare Eigenschaften besitzen.

Die wichtigsten Kupferlegierungen sind folgende:

Das Messing besteht aus 2—3 Theilen Kupfer und 1 Theile Zink, besitzt eine gelbe Farbe und ist beträchtlich härter als reines Kupfer. Gewöhnlich wird dem Messing noch 1—2% Blei zugefügt, wodurch seine Bearbeitung auf der Drehbank erleichtert wird. Das Tomback enthält nur 15% Zink und hat eine goldähnliche Farbe.

Die Legirungen des Kupfers mit Zinn heissen Bronze. Die modernen Bronzen enthalten meist auch Zink; die japanesischen auch Silber und Gold. Die Kanonenbronze enthält 90% Cu und 10% Sn; das Glockenmetall enthält 20% Zinn.

Das sog. Neusilber oder Argentan ist eine Legirung von Kupfer, Zink und Nickel (siehe letzteres).

Erkennung der Kupferverbindungen. Die meisten Kupfersalze besitzen in ihren Krystallwasserverbindungen eine blaue oder grüne Farbe. Mit Ausnahme des Schwefelkupfers lösen sich alle Kupferverbindungen in Ammoniak mit intensiv blauer Farbe.. Taucht man in die Lösung eines Kupfersalzes einen reinen (nicht oxydirten) Eisenstab, so bedeckt sich letzterer mit einer rothen Kupferschicht. Die flüch-

tigen Kupferverbindungen färben die Flamme blau oder grün. Das Spectrum einer solchen Flamme charakterisirt sich durch mehrere blaue und grüne Linien.

Die Classificirung der Metalle ist theilweise eine willkührliche, da der Charakter und die Aehnlichkeit ihrer Verbindungen nicht allein durch die Natur der Metalle an und für sich, sondern häufig in noch höherem Grade durch die Verbindungsformen oder Typen, nach welchen sie zusammengesetzt sind, bedingt wird (vgl. S. 320). Metalle, welche Verbindungen nach mehreren Typen bilden (wie das Kupfer) äusseren Analogien nach mehreren Richtungen. Es kann daher die Reihenfolge, in welcher die Metalle abgehandelt werden, verschieden abgeändert werden, je nach den Analogien, welche man hervorheben will. Wir wenden uns jetzt zur Betrachtung der in der 10. Horizontalreihe des periodischen Systems der Elemente stehenden Metalle Gold, Quecksilber, Thallium, Blei und Wismuth. Alle diese Metalle besitzen hohe Atomgewichte und stellen die letzten Glieder der Gruppen dar, zu welchen sie gehören. Es erklärt sich hieraus theilweise ihr von den anderen Gliedern abweichendes Verhalten; wir sahen, dass auch die Elemente der 1. Horizontalreihe Lithium, Beryllium, Bor etc., welche die niedrigsten Atomgewichte besitzen, ebenfalls von den anderen Gliedern ihrer Gruppe etwas differiren (vgl. Seite 313).

Das Gold zeigt in den Verbindungen der Form $\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{Au}}\mathrm{X}$, in denen es einwerthig auftritt, eine grosse Aehnlichkeit mit den Verbindungen des Silbers und Kupfers von gleichem Typus (AgX und CuX). Ausserdem bildet es noch Verbindungen des Typus $\overset{\mathrm{III}}{\mathrm{Au}}\mathrm{X}_3$, welche ihren Eigenschaften nach einige Aehnlichkeit mit den höchsten Verbindungen von Platin, Quecksilber, Thallium aufweisen.

Das Quecksilber zeigt in seinen Oxydverbindungen HgX_2, obgleich in geringerem Grade, die Gruppeneigenschaften des Zinks und Cadmiums. Seine Oxydulverbindungen HgX oder

Hg_2X_2 sind den Silber- und Kupferverbindungen ($AgCl$ und $CuCl$) sehr ähnlich.

Die Zugehörigkeit des Thalliums zur Gruppe des Aluminiums zeigt sich fast nur darin, dass es Verbindungen der Form $\overset{III}{Tl}X_3$ bildet. In den Verbindungen der Form $\overset{I}{Tl}X$ nähert es sich mehr als alle anderen Schwermetalle den Metallen der Alkaligruppe und dem Silber.

Das Blei unterscheidet sich von den zu derselben Gruppe gehörenden Metallen Zink und Silicium dadurch, dass es einen ausgeprägteren metallisch basischen Charakter zeigt und vorherrschend Verbindungen der Form $\overset{II}{Pb}X_2$ bildet. Das Wismuth endlich zeigt mehr als alle übrigen Metalle der Reihe 10 die Gruppeneigenschaften seiner Analogen, des Antimons und Arsens.

Gold.

Au = 199.

Das Gold *(Aurum)* kommt in der Natur fast ausschliesslich im gediegenen Zustande vor, und findet sich in einigen der ältesten Felsarten in Adern eingesprengt. Durch Zertrümmerung und Verwitterung derselben sind die Goldsandlager entstanden. In geringer Menge findet es sich in fast jedem Flusssande. Mit Tellur verbunden kommt es als sog. Schrifterz in Siebenbürgen vor. Ferner ist es in sehr geringer Menge in den meisten Eisenkiesen und in vielen Bleierzen enthalten. Zur Abscheidung der Goldkörner wird der goldführende Sand oder die gepulverten Felsarten mit fliessendem Wasser gewaschen, wobei alle leichteren Theilchen hinweggeführt werden und das specifisch sehr schwere Gold zurückbleibt.

Das natürliche Gold enthält fast stets Silber, Kupfer und verschiedene andere Metalle beigemengt. Um es von letzteren zu trennen, wird es mit Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure gekocht, wodurch diese Metalle in Lösung gehen. Die Ausziehung des Silbers vermittelst Schwefel-

säure ist nur dann vollständig, wenn das Silber bedeutend vorherrscht; im entgegengesetzten Falle bleibt ein Theil des Silbers im Golde zurück. Um daher reines Gold aus silberarmen Legirungen abzuscheiden, schmilzt man dieselben vorerst mit etwa $^3/_4$ ihres Gewichtes Silber zusammen. Von Kupfer und Blei lässt sich das Gold mittelst Cupellation scheiden (S. 322).

Das reine Gold ist ziemlich weich (fast wie Blei) und besitzt das specif. Gewicht 19,32. Es ist von allen Metallen das dehnbarste und lässt sich in äusserst feinen Draht ausziehen und in dünne Blättchen schlagen, welche grün durchscheinen. Es schmilzt bei gegen 1100° zu einer grünlichen Flüssigkeit. Durch Sauerstoff wird es selbst beim Glühen nicht verändert, auch durch Säuren wird es nicht angegriffen. Nur in einem Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure (Königswasser), welches freies Chlor ausscheidet, wird es zu Goldchlorid $AuCl_3$ gelöst. Ebenso wirkt freies Chlor. Aus der Lösung wird das Gold durch die meisten Metalle und durch viele Reductionsmittel (wie Eisensulfat, Oxalsäure) in Gestalt eines dunkelbraunen Pulvers gefällt.

Das reine Gold ist sehr weich und nutzt sich leicht ab; man gebraucht daher in der Praxis stets Legirungen desselben mit Silber oder Kupfer, welche grössere Härte besitzen. Die Legirungen mit Kupfer zeigen eine röthliche Färbung; diejenigen mit Silber sind blasser als reines Gold. Die deutschen, französischen und englischen Goldmünzen enthalten 90 % Gold und 10 % Kupfer. Zu Schmuckgegenständen wird gewöhnlich 14-karätiges Gold benutzt; da 24 Karat = 1 Mark Gold, so enthält es also 58 % reines Gold.

Das Gold bildet zwei Reihen von Verbindungen, welche Oxydul- ($\overset{I}{Au}X$) und Oxydverbindungen ($\overset{III}{Au}X_3$) genannt werden. In ersteren ist das Gold mehr basischer, in letzteren mehr metalloider, säurebildender Natur. Das Goldhydroxyd $Au(OH)_3$ bildet Salze nur mit Basen.

Oxydulverbindungen des Goldes.

Goldchlorür $AuCl$ entsteht beim Erhitzen von Goldchlorid $AuCl_3$ auf 150° und bildet ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Beim Glühen zerfällt es in Gold und Chlor; mit Wasser gekocht zersetzt es sich in $AuCl_3$ und Gold.

Goldjodür AuJ scheidet sich als gelbes Pulver aus, wenn man zu der Lösung von Goldchlorid Jodkalium zufügt:

$$AuCl_3 + 3KJ = AuJ + J_2 + 3KCl.$$

Beim Erwärmen zerfällt es in Gold und Jod.

Löst man Goldoxyd oder Goldsulfid in Cyankaliumlösung, so krystallisiren beim Verdunsten grosse farblose Prismen des Doppelcyanid's $AuCN.KCN$. Durch viele Metalle und durch den galvanischen Strom wird aus dieser Verbindung metallisches Gold gefällt und dient dieselbe daher zur galvanischen Vergoldung, welche gegenwärtig fast ganz die Feuervergoldung verdrängt hat (vgl. S. 326).

Goldoxydul Au_2O entsteht bei der Einwirkung von Kalilauge auf Goldchlorür. Es bildet ein dunkelviolettes Pulver, das bei 100° in Gold und Sauerstoff zerfällt. Durch Salzsäure wird es in $AuCl_3$ und Gold zerlegt.

Von den Sauerstoffsalzen des einwerthigen Goldes sind nur einige Doppelsalze bekannt.

Oxydverbindungen des Goldes.

Goldchlorid $AuCl_3$ entsteht beim Auflösen von Gold in Königswasser und bei der Einwirkung von Chlor. Durch Verdunsten der Lösung wird es als rothbraune, krystallinische Masse erhalten, die an der Luft schnell zerfliesst. Auch in Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Das Goldchlorid bildet mit vielen Metallchloriden schön krystallisirende Doppelsalze, wie: $AuCl_3.KCl + 2^1/_2H_2O$ und $AuCl_3.NH_4Cl + H_2O$.

Erwärmt man die Lösung von Goldchlorid mit Magnesiumoxyd, so erhält man einen braunen Niederschlag, welchem concentrirte Salpetersäure alle Magnesia entzieht, unter Rücklassung von **Goldoxyd** Au_2O_3. Dasselbe bildet ein braunes

Pulver, das schon bei 100° theilweise in Gold und Sauerstoff zerfällt. Behandelt man den durch Magnesia erhaltenen Niederschlag nicht mit concentrirter, sondern mit verdünnter Salpetersäure, so hinterbleibt **Goldhydroxyd** $Au(OH)_3$, als ein gelbrothes Pulver. Sowohl das Oxyd als das Hydroxyd sind in Wasser und Säuren unlöslich; sie besitzen aber saure Eigenschaften und lösen sich in Alkalien. Das Goldhydroxyd heisst daher auch Goldsäure. Ihre Salze, Aurate genannt, sind nach der Formel $AuO_2\overset{I}{Me}$ zusammengesetzt und leiten sich von der Metasäure $AuO_2H = AuO.OH$ ab.

Das Kaliumaurat $AuO_2K + 3H_2O$ krystallisirt aus der Lösung von Goldoxyd in Kalilauge in hellgelben Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind; die Lösung reagirt alkalisch. Aus dieser Lösung werden durch viele Metallsalze die entsprechenden Aurate gefällt z. B. $AuO_2K + NO_3Ag = AuO_2Ag + NO_3K$. Der durch Magnesia aus der Lösung von Goldchlorid gefällte Niederschlag (siehe oben) besteht aus Magnesiumaurat $(AuO_2)_2Mg$. Sauerstoffsalze des Goldoxyds sind nicht bekannt.

Goldsulfid Au_2S_3 wird aus Goldlösungen durch Schwefelwasserstoff als schwarzbrauner Niederschlag gefällt. Es löst sich in Schwefelalkalien unter Bildung von Sulfosalzen.

Fügt man zu der Lösung von Goldchlorid Zinnchlorürlösung ($SnCl_2$), so entsteht unter bestimmten Bedingungen ein purpurbrauner Niederschlag, Goldpurpur von Cassius genannt, welcher in der Glas- und Porcellanmalerei angewandt wird. Derselbe besteht wahrscheinlich aus einem Gemenge von zinnsaurem Goldoxydul und Zinnoxydul.

Uebergiesst man Goldoxyd mit Ammoniak, so entsteht ein brauner Körper, der im trockenen Zustande beim Erwärmen oder durch den Stoss heftig explodirt — Knallgold.

Quecksilber.

$Hg = 200$.

Quecksilber *(Hydrargyrum)* findet sich in der Natur hauptsächlich als Schwefelquecksilber (Zinnober), seltener

gediegen in Form kleiner Tröpfchen in Gesteinsmassen eingesprengt. Seine wichtigsten Fundorte sind Almaden in Spanien, Idria in Illyrien, Mexico, Peru, China und Japan.

Die metallurgische Abscheidung des Quecksilbers ist sehr einfach. Schwefelquecksilber wird in Flammöfen geröstet, wobei der Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrennt; die Quecksilberdämpfe werden in geräumigen Kammern verdichtet. Oder man destillirt das Schwefelquecksilber mit Kalk oder Eisen aus eisernen Retorten. Das käufliche Quecksilber enthält gewöhnlich eine geringe Menge anderer Metalle aufgelöst. Um es zu reinigen, giesst man es in dünnem Strahle in eine hohe Schicht von Schwefelsäure oder verdünnter Salpetersäure, durch welche beigemengtes Zinn und Blei leichter gelöst werden als Quecksilber. Schliesslich destillirt man das Quecksilber aus einer kleinen Glasretorte.

Das Quecksilber ist das einzige Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Sein specif. Gewicht beträgt bei 0^0 13,59, es erstarrt bei -40^0 und krystallisirt in regulären Octaëdern; es verdampft etwas schon bei mittlerer Temperatur und siedet bei 360^0. Seine Dämpfe wirken sehr giftig. Das specif. Gewicht der Quecksilberdämpfe beträgt 100 ($H = 1$) oder 6,97 (Luft $= 1$). Sein Moleculargewicht beträgt daher 200; da nun das Atomgewicht des Quecksilbers auch $= 200$, so besteht das Quecksilbermolecül, ähnlich wie das des Cadmiums (Seite 317), aus nur e i n e m Atom. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das Quecksilber nicht an der Luft; nahe der Siedetemperatur aber oxydirt es sich allmählig zu rothem Quecksilberoxyd. Salzsäure und kalte Schwefelsäure wirken auf Quecksilber nicht ein; durch heisse Schwefelsäure wird es unter Ausscheidung von Schwefeldioxyd in Quecksilbersulfat verwandelt. Durch Salpetersäure, selbst verdünnte, wird es leicht gelöst. Mit den Halogenen und Schwefel verbindet es sich schon bei mittlerer Temperatur.

Das Quecksilber löst fast alle Metalle (Eisen nicht) zu Legirungen, welche A m a l g a m e genannt werden. Mit Kalium und Natrium vereinigt es sich bei gelindem Erwärmen unter Feuererscheinung. Falls der Gehalt an Kalium und Natrium über $3^0/_0$ beträgt, ist die Legirung fest und

krystallinisch, bei geringerem Gehalt bleibt sie flüssig. Zinnamalgam wird zur Spiegelbelegung angewandt.

Das Quecksilber bildet zwei Reihen von Verbindungen: Die Oxydul-(Mercuro-), und die Oxyd-(Mercuri-) Verbindungen. Die erstern sind ähnlich den Kupferoxydulverbindungen nach der Form HgX zusammengesetzt. Das Quecksilber erscheint in ihnen einwerthig; wir wissen jedoch nicht, ob ihre Molecüle nicht durch die verdoppelten Formeln Hg_2X_2 auszudrücken sind (vgl. Seite 329). Die Oxydulverbindungen sind den Silberverbindungen in manchen Beziehungen ähnlich; so sind die Halogenverbindungen unlöslich.

In den Oxydverbindungen $\overset{II}{Hg}X_2$ ist das Quecksilber zweiwerthig und verhält sich dem Zink und Cadmium sehr ähnlich. So bildet das Mercurisulfat mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze, die mit $6H_2O$ krystallisiren und mit den Doppelsulfaten der Metalle der Magnesiumgruppe isomorph sind. Die Oxydverbindungen bilden sich fast stets, wenn der mit dem Quecksilber reagirende Körper im Ueberschuss ist; bei überschüssigem Quecksilber dagegen entstehen meist Oxydulverbindungen. Es gehen daher die Oxydverbindungen durch Aufnahme von Quecksilber in Oxydulverbindungen über z. B. $(NO_3)_2Hg + Hg = (NO_3)_2Hg_2$. Die Oxydulverbindungen werden durch Oxydationsmittel in Oxydverbindungen übergeführt; letztere werden umgekehrt durch reducirende Substanzen zu ersteren reducirt.

Oxydulverbindungen des Quecksilbers.

Quecksilberchlorür HgCl oder Hg_2Cl_2, Mercurochlorid, Calomel, scheidet sich als weisser, amorpher Niederschlag aus, wenn man zu der Lösung von Quecksilberoxydulsalzen Salzsäure oder lösliche Chlormetalle hinzufügt. Gewöhnlich stellt man es durch Sublimation von $HgCl_2$ mit Quecksilber dar, oder man sublimirt ein Gemenge von SO_4Hg, Quecksilber und Chlornatrium:

$$SO_4Hg + 2NaCl + Hg = SO_4Na_2 + Hg_2Cl_2.$$

Es sublimirt dann als strahlig krystallinische Masse vom specif. Gewicht 7,2. Das Quecksilberchlorür ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich; am Licht zersetzt es sich allmählig unter Ausscheidung von Quecksilber. Erhitzt, sublimirt es ohne zu schmelzen. Durch Einwirkung starker Säuren wird es in Quecksilberoxydsalze und freies Quecksilber verwandelt. Uebergiesst man Calomel mit Ammoniak, so schwärzt es sich und reagirt nach der Gleichung:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = NH_4Cl + NH_2Hg_2Cl.$$

Die Verbindung NH_2Hg_2Cl wird als Chlorammonium NH_4Cl betrachtet, in welchem 2H durch Hg_2 ersetzt sind.

Die Dampfdichte der Calomeldämpfe ist = 118 (H = 1) gefunden worden; das Moleculargewicht beträgt daher 236 und entspricht der Formel HgCl (235,5). Es scheint jedoch, dass die Calomeldämpfe aus einem Gemenge von Quecksilber und Quecksilberchlorid bestehen. Ein solches Gemenge muss dieselbe Dampfdichte besitzen wie HgCl:

$$\underset{1\ \text{Vol.}}{HgCl} + \underset{1\ \text{Vol.}}{HgCl} = \underset{1\ \text{Vol.}}{Hg} + \underset{1\ \text{Vol.}}{HgCl_2}$$

Die Frage, ob die Oxydulverbindungen des Quecksilbers ein oder zwei Atome Quecksilber enthalten, ob z. B. dem Calomel die Formel Hg_2Cl_2 oder HgCl zukommt, wird daher durch die Bestimmung seiner Dampfdichte nicht entschieden.

Quecksilberjodür HgJ oder Hg_2J_2 wird durch Zusammenreiben von Quecksilber (8 Th.) mit Jod (5 Th.) erhalten, oder indem man Mercuronitrat mit Jodkalium fällt. Es bildet ein grünliches Pulver, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Im Licht wird es in HgJ_2 und Hg zerlegt.

Quecksilberoxydul Hg_2O, Mercurooxyd, ist ein schwarzer Körper, der durch Einwirkung von Kali- oder Natronlauge auf Quecksilberoxydulsalze entsteht. Im Licht zersetzt es sich in HgO und Hg.

Mercuronitrat NO_3Hg oder $(NO_3)_2Hg_2$, salpetersaures Quecksilberoxydul, entsteht bei der Einwirkung etwas verdünnter Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber und krystallisirt in grossen monoklinen Tafeln. Es löst sich leicht in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser; durch reines Wasser aber wird es zersetzt in *saures* Salz, das in Lösung geht,

und in das basische Salz $Hg_2 \begin{smallmatrix} / OH \\ \backslash NO_3 \end{smallmatrix}$, welches sich als gelbes Pulver ausscheidet.

Die salpetersaure Lösung des Mercuronitrats oxydirt sich an der Luft und geht allmählig in Mercurinitrat über; man verhindert dies, indem man zu der Lösung metallisches Quecksilber hinzufügt, wodurch das gebildete Oxydsalz wieder in Oxydulsalz verwandelt wird: $(NO_3)_2Hg + Hg = (NO_3)_2Hg_2$.

Mercurosulfat SO_4Hg_2, schwefelsaures Quecksilberoxydul, bildet sich beim schwachen Erwärmen von überschüssigem Quecksilber mit Schwefelsäure; es scheidet sich als krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus, wenn man der Lösung von Mercuronitrat Schwefelsäure hinzufügt. Beim Erhitzen schmilzt es und destillirt fast unzersetzt.

Mercurosulfid Hg_2S, Quecksilbersulfür, wird durch Kaliumhydrosulfid aus der verdünnten Lösung von Mercuronitrat als schwarzer Niederschlag gefällt. Bei schwachem Erwärmen zersetzt es sich in HgS und Quecksilber.

Oxydverbindungen des Quecksilbers.

Quecksilberchlorid $HgCl_2$, Mercurichlorid, Sublimat, bildet sich beim Auflösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure oder von metallischem Quecksilber in Königswasser. Im Grossen wird es durch Sublimation eines Gemenges von Mercurisulfat mit Kochsalz gewonnen:

$$SO_4Hg + 2NaCl = HgCl_2 + SO_4Na_2.$$

Es krystallisirt aus Wasser in feinen rhombischen Prismen und löst sich bei mittlerer Temperatur in 15 Theilen, bei 100° in 3 Theilen Wasser; in Alkohol ist es noch leichter löslich. Specif. Gewicht 5,4. Es schmilzt bei 260—270° und siedet gegen 300°. Die Dampfdichte beträgt 135,5 (H = 1), entsprechend der Molecularformel $HgCl_2$ (= 271).

Durch reducirende Substanzen, wie SO_2, $SnCl_2$, wird das Quecksilberchlorid in unlösliches Quecksilberchlorür verwandelt:

$$2HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O = Hg_2Cl_2 + SO_4H_2 + 2HCl.$$

Durch Zinnchlorür wird zuerst Hg_2Cl_2 gefällt ($2HgCl_2 + SnCl_2$

$= Hg_2Cl_2 + SnCl_4$), welches dann durch überschüssiges Zinnchlorür zu metallischem Quecksilber reducirt wird.

Das Quecksilberchlorid besitzt grosse Neigung, mit Chlormetallen Doppelsalze zu bilden, z. B. $HgCl_2.KCl + H_2O$. Fügt man zu seiner Lösung Ammoniak, so wird ein schwerer, weisser Niederschlag NH_2HgCl gefällt, der weisser Praecipitat genannt wird. Man betrachtet diesen Körper als ein Derivat des Chlorammoniums, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch zweiwerthiges Quecksilber ersetzt sind, und nennt ihn auch Mercurammonium-chlorid. Mit Salmiak bildet dieser Körper die Verbindung $NH_2HgCl.NH_4Cl$, deren Structur durch die Formel $Hg \begin{matrix} \diagup NH_3Cl \\ \diagdown NH_3Cl \end{matrix}$ ausgedrückt wird. Aehnliche Mercurammonium-Verbindungen sind vielfach bekannt.

Quecksilberjodid HgJ_2, Mercurijodid, entsteht durch directe Vereinigung von Quecksilber mit Jod. Fügt man zu der Lösung von Quecksilberchlorid Jodkalium, so scheidet sich HgJ_2 als gelber Niederschlag aus, der sogleich roth wird. In $HgCl_2$ und in KJ-Lösung ist das HgJ_2 leicht löslich; aus Alkohol krystallisirt es in lebhaft rothen quadratischen Octaëdern. Erwärmt man das trockene HgJ_2 auf 150°, so wird es plötzlich gelb, schmilzt und sublimirt in gelben glänzenden Nadeln des rhombischen Systems. Berührt man die gelben Nadeln mit einem festen Körper, so werden sie unter Wärmeausscheidung roth und verwandeln sich in ein Aggregat von quadratischen Octaëdern. Das Quecksilberjodid ist daher dimorph.

Quecksilberoxyd HgO wird durch andauerndes Erhitzen von metallischem Quecksilber nahe der Siedetemperatur erhalten und bildet dann ein rothes krystallinisches Pulver vom specif. Gewicht 11,2. Fügt man zu der Lösung von $HgCl_2$ Natronlauge, so scheidet sich Quecksilberoxyd als gelber, amorpher Niederschlag aus. Beide Modificationen werden beim Erhitzen schwarz, beim Erkalten aber gelbroth. Gegen 400° zerfällt HgO in Quecksilber und Sauerstoff.

Das Quecksilberoxyd vereinigt sich direct mit Ammoniak zu dem Körper $2HgO.NH_3$, der beim Erhitzen heftig explodirt.

Mercurinitrat $(NO_3)_2Hg$, salpetersaures Quecksilberoxyd, ist nur schwierig in reinem Zustande zu erhalten, da es grosse Neigung besitzt basische Salze zu bilden. Seine Lösung entsteht beim Auflösen von Quecksilber oder Quecksilberoxyd in überschüssiger Salpetersäure. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich das basische Salz $(NO_3)_2Hg.2HgO$ aus, das durch Kochen mit Wasser in reines Quecksilberoxyd verwandelt wird.

Mercurisulfat SO_4Hg, schwefelsaures Quecksilberoxyd, entsteht beim Erwärmen von Quecksilber oder Quecksilberoxyd mit concentrirter Schwefelsäure und bildet eine unlösliche weisse krystallinische Masse, die beim Erhitzen gelb wird. Mit wenig Wasser bildet es das Hydrat $SO_4Hg + H_2O$, welches durch mehr Wasser zersetzt wird in Schwefelsäure und in das gelbe unlösliche basische Salz $SO_4Hg.2HgO$.

Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet Mercurisulfat Doppelsalze, z. B. $SO_4Hg.SO_4K_2 + 6H_2O$, welche mit den entsprechenden Doppelsalzen der Magnesiumgruppe isomorph sind (Seite 311).

Mercurisulfid HgS, Quecksilbersulfid, findet sich in der Natur als Zinnober, in strahlig krystallinischen Massen oder in hexagonalen Prismen von rother Farbe. Man erhält es durch Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefelblumen mit Wasser, oder durch Fällen einer Lösung von Quecksilberoxydsalz mit Schwefelwasserstoff als einen schwarzen amorphen Niederschlag. Erhitzt man das schwarze Quecksilbersulfid bei Abschluss von Luft, so sublimirt es als dunkelrothe Masse von strahlig krystallinischer Structur, welche dem natürlichen Zinnober ganz ähnlich ist. Eine ähnliche Umwandlung der schwarzen Modification in die rothe erreicht man durch längeres Erwärmen derselben auf 50^0 mit einer Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelammonium. Das so erhaltene rothe Quecksilbersulfid wird als künstlicher Zinnober in der Malerei angewandt.

Die Quecksilberverbindungen können leicht durch folgende Reactionen erkannt werden. Glüht man sie mit trockenem Natriumcarbonat, so entweicht Quecksilber, welches (wenn man die Operation in einem Reagirgläschen ausführt), sich

an den Wänden in metallischen Tropfen absetzt. Zinn, Kupfer, Zink scheiden aus den Lösungen metallisches Quecksilber aus; taucht man in dieselben ein reines Kupferblech, so setzt sich das Quecksilber als grauer Ueberzug ab, der nach dem Reiben metallglänzend wird.

Thallium.

Tl = 204.

Das Thallium ist in der Natur ziemlich verbreitet, aber nur in sehr geringer Menge. Es findet sich namentlich in einigen Schwefelkiesen. Beim Rösten dieser Kiese zur Schwefelsäuredarstellung nach dem Kammerprocess setzt es sich als Flugstaub und im Kammerschlamm ab, und wurde in letzterem 1861 fast gleichzeitig von Crookes und Lamy mittelst der Spectralanalyse entdeckt.

Zur Abscheidung des Thalliums wird der Flugstaub mit Wasser oder Schwefelsäure ausgekocht und aus der Lösung durch Salzsäure Thalliumchlorür gefällt. Das Thalliumchlorür wird dann in Thalliumsulfat verwandelt und aus letzteren durch Zink oder mittelst des galvanischen Stromes freies Thallium abgeschieden.

Das Thallium ist ein weisses Metall, weich wie Natrium, vom specif. Gewicht 11,9. Es schmilzt bei 285^0 und destillirt in der Weissgluth. An feuchter Luft oxydirt es sich sehr rasch; Wasser zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Man bewahrt es daher am besten unter Wasser in einem geschlossenen Gefässe auf. Bei Zutritt von Luft löst es sich allmählig in Wasser zu Thalliumhydroxyd und Carbonat. An der Luft erhitzt, verbrennt das Thallium mit schön grüner Flamme, deren Spectrum eine sehr intensive, grüne Linie zeigt. In Schwefelsäure und Salpetersäure ist das Thallium leicht löslich; durch Salzsäure wird es wegen der Unlöslichkeit des Thalliumchlorürs wenig angegriffen.

Das Thallium bildet zwei Reihen von Verbindungen: die Oxydul- $\overset{I}{Tl}X$ und die Oxydverbindungen $\overset{III}{Tl}X_3$. Die

ersteren sind den Verbindungen der Alkalimetalle (und auch denen des Silbers) sehr ähnlich. Es äussert sich dies namentlich in der Löslichkeit des Hydroxydes und Carbonates in Wasser; die Lösungen derselben besitzen alkalische Reaction. Ferner sind viele Salze des Thalliumoxyduls isomorph mit den Kaliumsalzen und bilden ganz ähnliche Doppelsalze. Der Unlöslichkeit seiner Schwefel- und Halogenverbindungen nach nähert sich das einwerthige Thallium dem Silber und Blei.

In den nach der Form TlX_3 constituirten Oxydverbindungen ist das Thallium gleich dem Aluminium dreiwerthig, zeigt aber sonst kaum eine Aehnlichkeit mit dem Aluminium.

1. Oxydulverbindungen des Thalliums.

Thalliumoxydul Tl_2O bildet sich bei der Oxydation des Thalliums an der Luft und beim Erhitzen des Hydroxydes auf 100^0. Es bildet ein schwarzes Pulver, das sich in Wasser zu Hydroxyd löst.

Thalliumhydroxyd $Tl(OH)$ kann auch durch Zersetzen von Thalliumsulfat mit der aequivalenten Menge Aetzbaryt erhalten werden und krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in gelblichen Prismen. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol zu stark alkalischen Lösungen.

Thalliumchlorür $TlCl$ wird aus den Lösungen der Oxydulsalze durch Salzsäure als weisser käsiger Niederschlag gefällt, der in Wasser sehr schwer löslich ist. Mit Platinchlorid bildet es, ähnlich dem Chlorkalium, ein in Wasser unlösliches Doppelsalz $PtCl_4.2TlCl$.

Thalliumsulfat SO_4Tl_2 krystallisirt in rhombischen Prismen, die mit Kaliumsulfat isomorph sind. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Theilen Wasser. Mit den Sulfaten der Metalle der Magnesiumgruppe, des Eisenoxyduls, Kupferoxyds etc. (S. 311) bildet es Doppelsalze, z. B. $SO_4Mg.SO_4Tl_2 + 6H_2O$, die den entsprechenden Doppelsalzen des Kalium- und Ammoniumsulfats ganz ähnlich und isomorph sind. Ferner bildet es mit den Sulfaten der Sesquioxyde der Eisengruppe Thalliumalaune z. B. $(SO_4)_2AlTl + 12H_2O$, die dem Kaliumalaun $(SO_4)_2AlK + 12H_2O$ ganz ähnlich sind.

Thalliumcarbonat CO_3Tl_2 löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Theilen Wasser und zeigt alkalische Reaction.

Thalliumsulfür Tl_2S wird aus den Lösungen der Oxydulsalze durch Schwefelwasserstoff als schwarzer, in Wasser unlöslicher Niederschlag gefällt.

Oxydverbindungen des Thalliums.

Thalliumchlorid $TlCl_3$ entsteht durch Einwirkung von Chlor auf TlCl und ist in Wasser leicht löslich. Bei 100^0 zersetzt es sich in TlCl und Cl_2. Aus seinen Lösungen fällen die Alkalien Thalliumhydroxyd TlO.OH als ein braunes Pulver, das bei 100^0 in schwarzes Thalliumoxyd Tl_2O_3 übergeht. Letzteres zersetzt sich beim weiteren Erhitzen in Thalliumoxydul und Sauerstoff.

Das Oxyd und das Hydroxyd lösen sich in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure zu den entsprechenden Salzen: $(NO_3)_3Tl$, $(SO_4)_3Tl_2$, $TlCl_3$.

Die Thalliumverbindungen sind giftig. Sie dienen zur Bereitung des Thalliumglases, welches ein noch grösseres Lichtbrechungsvermögen besitzt, als das Bleiglas. Das Spectrum der Thalliumflamme zeigt eine sehr helle, grüne Linie, daher auch der Name Thallium, von *θαλλός*, grün.

Blei.

Pb = 207.

Das Blei (*Plumbum*) findet sich in der Natur hauptsächlich als Bleiglanz PbS. Unter den anderen mehr verbreiteten Bleierzen erwähnen wir das Weissbleierz (CO_3Pb), das Rothbleierz (CrO_4Pb) und das Gelbbleierz (MoO_4Pb).

Zur Gewinnung des Bleis dient fast ausschliesslich der Bleiglanz; der Abscheidungsprozess ist sehr einfach. Der Bleiglanz wird zuerst an der Luft geröstet und dann bei Luftabschluss stark geglüht. Beim Rösten oxydirt sich ein Theil des Schwefelbleis zu Bleioxyd und Bleisulfat:

$$PbS + 3O = PbO + SO_2 \text{ und } PbS + O_3 = SO_4Pb.$$

Beim Glühen reagiren diese beiden Körper mit Schwefelblei nach folgenden Gleichungen:

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2 \text{ und}$$
$$SO_4Pb + PbS = 2Pb + 2SO_2.$$

Das metallische Blei zeigt eine bläulich-weisse Farbe, ist sehr weich und ziemlich dehnbar. Auf frischer Schnittfläche besitzt es hellen Glanz, beim Liegen an der Luft aber wird es durch Oxydation matt. Sein specif. Gewicht beträgt 11,37. Es schmilzt bei 325^0 und verflüchtigt sich etwas in der Weissgluth. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Bleioxyd.

In Berührung mit reinem Wasser und Luft oxydirt sich das Blei zu Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$, das in Wasser etwas löslich ist. Wenn aber das Wasser Kohlensäure und Mineralsalze enthält — wenn auch nur in geringer Menge, wie die natürlichen Wässer, — so löst sich kein Blei auf, sondern es bedeckt sich mit einer unlöslichen Schicht von Bleicarbonat und Bleisulfat. (Bei viel Kohlensäure ist das Carbonat etwas in Wasser löslich.) Es ist dies Verhalten für die Praxis sehr wichtig, da zu Wasserleitungen häufig Bleiröhren angewandt werden.

Schwefelsäure und Salzsäure wirken wegen der Unlöslichkeit des Sulfates und Chlorides nur wenig auf Blei ein; in Salpetersäure aber löst es sich leicht zu Bleinitrat. Zink, Zinn, Eisen fällen aus den Lösungen der Salze metallisches Blei; taucht man in eine verdünnte Lösung von essigsaurem Blei ein Zinkblech, so hängt sich das ausgeschiedene Blei an dasselbe als verästelte Masse an, die aus glänzenden Krystallblättchen besteht (Bleibaum).

L e g i r u n g e n. Die Legirung gleicher Theile Blei und Zinn schmilzt bei 186^0 und wird zum Löthen angewandt (S c h n e l l l o t h). Die Legirung von 4—5 Theilen Blei und 1 Theil Antimon ist sehr hart und dient zur Verfertigung typographischer Lettern (Hartblei oder Letternmetall).

Das Blei gehört zur Gruppe des Siliciums und Zinns, obgleich in ihm, seines hohen Atomgewichts wegen, die Gruppen-

eigenschaften weniger deutlich zum Ausdruck kommen. Aehnlich dem Zinn bildet es zwei Reihen von Verbindungen nach den Formen PbX_2 und PbX_4. Während indessen beim Zinn die Verbindungen SnX_4 beständiger sind als diejenigen der Form SnX_2, bildet das Blei fast ausschliesslich Verbindungen PbX_2, in denen es zweiwerthig auftritt. Die Vierwerthigkeit des Bleis äussert sich fast nur in seinen metallorganischen Verbindungen (wie $Pb(CH_3)_4$, $Pb(C_2H_5)_4$, $Pb(C_2H_5)_3.OH$ — die in der organischen Chemie abgehandelt werden); ferner im Bleidioxyd PbO_2. Dieses Dioxyd bildet mit Säuren keine entsprechenden Salze, sondern giebt bei der Einwirknng von Säuren ein Atom Sauerstoff ab und bildet dann Salze des Bleimonoxyds PbO; mit Salzsäure erwärmt entwickelt es Chlor. Es verhält sich daher in diesen Beziehungen wie ein Hyperoxyd, ähnlich dem Baryumhyperoxyd, und wird daher gewöhnlich Bleihyperoxyd genannt. Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch die volle Analogie des Bleidioxydes mit den Dioxyden des Zinns und Siliciums (SnO_2 und SiO_2). Wir sahen, dass diese Dioxyde als Säureanhydride zu betrachten sind. Vergleichen wir nun SiO_2, SnO_2 und PbO_2, so gewahren wir eine stufenweise Veränderung ihrer Eigenschaften. Das Zinndioxyd ist weniger beständig und weniger säureartig als das Siliciumdioxyd. Noch geringer ist die Beständigkeit und die Acidität des Bleidioxydes; es vermag jedoch mit den Alkalien Salze zu bilden (z. B. PbO_3K_2), welche den Salzen der Zinnsäure (SnO_3H_2) sehr ähnlich sind. Das Bleidioxyd muss daher ebenfalls als Anhydrid einer Bleisäure (PbO_3H_2) aufgefasst werden.

Die gewöhnlichen Verbindungen des Bleis sind nach der Form PbX_2 zusammengesetzt und werden Oxydverbindungen genannt. Sie zeigen eine entfernte Aehnlichkeit mit den Oxydulverbindungen des Zinns. Viele Salze des Bleis sind mit Baryumsalzen isomorph; die Sulfate beider Metalle sind unlöslich.

Bleioxyd PbO bildet sich beim Erhitzen des Bleis an der Luft. Nach dem Schmelzen erstarrt es zu einer röthlich-gelben Masse, die in rhombische Schuppen zerfällt (Bleiglätte). Durch vorsichtiges Rösten des Bleis oder durch

Erhitzen des Hydroxydes oder des Nitrates erhält man es als ein gelbes amorphes Pulver, das Massicot genannt wird. Das Bleioxyd besitzt einen stark basischen Charakter; es absorbirt an der Luft Kohlendioxyd und ertheilt Wasser, indem es sich etwas zu Bleihydroxyd löst, eine alkalische Reaction. Aehnlich andern starken Basen verseift es Fette. In heisser Kalilauge löst es sich auf und krystallisirt daraus beim Erkalten der Lösung in rhombischen Prismen.

Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$ wird durch Alkalien aus den Lösungen der Bleisalze als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt. Es ertheilt Wasser eine alkalische Reaction, indem es sich etwas auflöst, und absorbirt Kohlendioxyd unter Bildung von Bleicarbonat. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Bleioxyd und Wasser.

Erhitzt man Blei oder amorphes Bleioxyd längere Zeit an der Luft auf 300—400°, so absorbirt es Sauerstoff und verwandelt sich in ein lebhaft rothes Pulver, das Mennige genannt wird. Seine Zusammensetzung entspricht meist der Formel Pb_3O_4; man betrachtet es als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd ($Pb_3O_4 = 2PbO + PbO_2$). Behandelt man die Mennige mit etwas verdünnter Salpetersäure, so findet sich in der Lösung Bleinitrat $(NO_3)_2Pb$, während ein dunkelbraunes amorphes Pulver — **Bleihyperoxyd** PbO_2 hinterbleibt. Mit Salzsäure erwärmt bildet das Bleihyperoxyd Bleichlorid und Chlor:

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure scheidet sich Sauerstoff aus und entsteht Bleisulfat SO_4Pb. Leitet man über PbO_2 trockenes Schwefeldioxyd, so bildet sich unter Erglühen Bleisulfat: $PbO_2 + SO_2 = SO_4Pb$. Beim Glühen zerfällt Bleihyperoxyd in PbO und Sauerstoff.

Wie schon erwähnt, besitzt das Bleihyperoxyd, ähnlich dem Zinndioxyd, einen säureartigen Charakter. Erwärmt man es mit concentrirter Kalilauge, so wird es gelöst und beim Erkalten scheiden sich grosse Krystalle von bleisaurem Kalium (Kaliumplumbat) $PbO_3K_2 + 3H_2O$ aus, das dem Kaliumstannat $SnO_3K_2 + 3H_2O$ ganz ähnlich ist. Fügt man zu der Lösung dieses Salzes eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, so scheidet sich ein gelber Niederschlag ($Pb_3O_4 + H_2O$) aus, der bei schwachem Er-

wärmen Wasser verliert und sich in rothe Mennige verwandelt. Man muss daher die Mennige (Pb_3O_4) als Bleisalz einer normalen Bleisäure $Pb(OH)_4$ betrachten, welche der Zinnsäure $Sn(OH)_4$ und der Kieselsäure $Si(OH)_4$ entspricht: $Pb_3O_4 = PbO_4Pb_2$.

Eine andere Oxydverbindung Pb_2O_3, welche durch Versetzen der Lösung von Bleioxyd in Kalilauge mit unterchlorigsaurem Natrium als röthlichgelbes Pulver gefällt wird, ist wahrscheinlich als Bleisalz der Metableisäure PbO_3H_2 zu betrachten: $Pb_2O_3 = PbO_3Pb$. Salpetersäure zersetzt es zu Bleinitrat und Bleihyperoxyd. In Salzsäure löst es sich ohne Chlorentwickelung; beim Erwärmen der Lösung entweicht Chlor.

Bleichlorid $PbCl_2$ scheidet sich als weisser Niederschlag aus, wenn man zu der Lösung eines Bleisalzes Salzsäure hinzufügt. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich; aus heissem Wasser, von dem es zur Lösung 30 Theile bedarf, krystallisirt es in weissen, glänzenden Nadeln. In der Rothgluth schmilzt es zu einer hornähnlichen Masse.

Bleijodid PbJ_2 wird durch Jodkalium aus den Lösungen der Bleisalze als gelber Niederschlag gefällt, der in Wasser sehr schwer löslich ist; aus der heissen Lösung krystallisirt es in glänzenden, gelben, hexagonalen Blättchen.

Bleinitrat $(NO_3)_2Pb$, durch Auflösen von Blei in verdünnter Salpetersäure zu erhalten, krystallisirt in regulären Octaëdern (isomorph mit Baryumnitrat) und löst sich in 8 Theilen Wasser. Bei der Rothgluth schmilzt es und zersetzt sich in PbO, NO_2 und Sauerstoff.

Bleisulfat SO_4Pb findet sich in der Natur als Bleivitriol in rhombischen Krystallen, die mit Baryumsulfat isomorph sind. Es wird durch Schwefelsäure aus den Lösungen der Bleisalze als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt. In Wasser löst es sich nur schwierig, etwas leichter in concentrirter Schwefelsäure. Mit Kohle geglüht, zersetzt es sich nach der Gleichung:

$$SO_4Pb + 2C = PbS + 2CO_2.$$

Bleicarbonat CO_3Pb findet sich in der Natur als Weissbleierz. Es wird als weisser Niederschlag gefällt, wenn man zu Bleinitrat Ammoniumcarbonat hinzufügt. Kalium- und Natriumcarbonat fällen basische Carbonate, deren Zusammensetzung mit der Temperatur und der Concentration

der Lösung variirt. Ein ähnliches basisches Salz, dessen Zusammensetzung meistens der Formel $2CO_3Pb.Pb(OH)_2$ *) entspricht, wird im Grossen durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf essigsaures Blei dargestellt; es führt in der Praxis den Namen *Bleiweiss*.

Die Darstellung von Bleiweiss wurde früher nach dem sogenannten holländischen Verfahren ausgeführt. Aufgerollte Bleiplatten wurden in thönernen Töpfen mit Essigsäure befeuchtet, und die Töpfe, mit Dünger bedeckt, längere Zeit stehen gelassen. Es bildet sich hierbei durch Einwirkung von Essigsäure und Luft auf Blei basisches essigsaures Blei, welches durch die aus dem faulenden Dünger entwickelte Kohlensäure in basisches Bleicarbonat übergeführt wird. Gegenwärtig gewinnt man das Bleiweiss rationeller, indem man durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure zuerst basisches Bleiacetat darstellt, und in letzteres dann Kohlendioxyd leitet.

Das Bleiweiss dient zur Darstellung der weissen Oelfarbe. Da es aber giftig ist, ferner an der Luft durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff (unter Bildung von Schwefelblei) sich schwärzt, so wird es jetzt immer mehr durch das Zinkweiss oder durch Permanentweiss (SO_4Ba) verdrängt.

Bleisulfid PbS, Schwefelblei, kommt als Bleiglanz in metallglänzenden Würfeln oder Octaëdern krystallisirt vor. Als amorphes schwarzes Pulver wird es aus Bleisalzen durch Schwefelwasserstoff gefällt. In verdünnten Säuren ist es *unlöslich*.

Die Verbindungen des Bleies sind sehr giftig. Die löslichen Salze haben einen süsslichen adstringirenden Geschmack. Sie werden durch folgende Reactionen leicht erkannt: Schwefelsäure fällt aus den Lösungen weisses Bleisulfat, das durch Schwefelwasserstoff schwarz wird; Jodkalium fällt gelbes Jodblei.

*) Seine Constitution wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\begin{array}{l} CO_3 \diagup Pb.OH \\ \quad\;\; \diagdown \\ \qquad\quad Pb \\ \quad\;\; \diagup \\ CO_3 \diagdown Pb.OH. \end{array}$$

Wismuth.

Bi = 210.

Das Wismuth bildet mit dem Antimon, Arsen, Phosphor und Stickstoff eine natürliche Gruppe und giebt, wie jene, Verbindungen der Formen BiX_3 und BiX_5. Wir sahen, dass mit Erhöhung des Atomgewichts der metalloide Charakter der niedrigeren Glieder in einen mehr metallischen übergeht (vgl. S. 134); die säurebildende Natur der Oxyde geht in eine basische über. Das Antimonoxyd Sb_2O_3 ist eine Basis, während die höhere Oxydationstufe Sb_2O_5 ein Säureanhydrid darstellt. Im Wismuth kommt der metallische Charakter vollends zur Geltung. Es äussert sich dies wesentlich in seiner Unfähigkeit, sich mit Wasserstoff zu verbinden. Das Wismuthtrioxyd Bi_2O_3 ist eine Basis und auch das Wismuthpentoxyd B_2O_5 besitzt nur einen sehr schwach sauren Charakter, und bildet mit den Alkalien nur unbestimmte Verbindungen; es verhält sich vielmehr wie ein Metallhyperoxyd und zeigt in seinen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Bleihyperoxyd.

Das Wismuth (Bismuthum) findet sich in der Natur hauptsächlich im gediegenen Zustande und in Verbindung mit Schwefel als Wismuthglanz. Zu seiner Abscheidung wird das Schwefelwismuth an der Luft geröstet und das gebildete Wismuthoxyd mittelst Kohle reducirt.

Das Bismuth ist ein röthlich weisses Metall vom specif. Gewicht 9,9. Es ist sehr brüchig und lässt sich leicht pulvern. Krystallisirt in dem Würfel nahe stehenden Rhomboëdern. Es schmilzt bei 267° und destillirt in der Weissgluth. Bei mittlerer Temperatur verändert es sich nicht an der Luft; erhitzt, verbrennt es zu Wismuthoxyd Bi_2O_3. In Salzsäure ist das Wismuth nicht löslich; durch kochende Schwefelsäure wird es, unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Bismuthsulfat gelöst. Salpetersäure löst es leicht in der Kälte.

Die Lösungen der Wismuthsalze werden durch Wasser zersetzt; es werden unlösliche basische Salze gefällt, während saure Salze in Lösung gehen.

Wismuthchlorür $BiCl_3$ entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf erwärmtes Wismuth und beim Auflösen von Wis-

muth in Königswasser. Es bildet eine weiche weisse Masse, welche leicht schmilzt und sublimirt und an der Luft zerfliesst. Seine Lösung in Salzsäure wird durch Wasser getrübt, wobei sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag von **Wismuthoxychlorid** $BiOCl$ ausscheidet:

$$BiCl_3 + H_2O = BiClO + 2HCl.$$

In der leichten Zersetzbarkeit des Wismuthchlorürs durch Wasser äussert sich noch die metalloide Natur des Wismuths.

Die Verbindungen $BiBr_3$ und BiJ_3 sind dem Chlorwismuth sehr ähnlich. Alle drei vereinigen sich mit vielen Metallchloriden zu Doppelchloriden.

Halogenverbindungen des fünfwerthigen Wismuths BiX_5 sind nicht bekannt.

Wismuthoxyd Bi_2O_3, durch Verbrennen von Wismuth oder durch Erhitzen des Nitrates erhalten, bildet ein gelbes Pulver, das in Wasser und in den Alkalien unlöslich ist.

Das normale **Wismuthhydroxyd** $Bi(OH_3)$ ist im freien Zustande nicht bekannt. Fügt man zu der Lösung eines Wismuthsalzes Kalilauge, so scheidet sich das Metahydrat $BiO.OH$ als weisser, amorpher Niederschlag aus.

Leitet man durch concentrirte Kalilauge, in welcher Wismuthoxyd suspendirt ist, Chlor, so wird ein rother Niederschlag von **Wismuthsäure** (BiO_3H oder $Bi_2O_7H_4$) gefällt, welcher bei schwachem Erwärmen in Wismuthsäureanhydrid Bi_2O_5 übergeht. Beim Glühen zersetzt sich das Anhydrid in Bi_2O_3 und O_2; durch Salzsäure wird es unter Entwickelung von Chlor zu Wismuthchlorür $BiCl_3$ gelöst.

Wismuthnitrat $(NO_3)_3Bi$ wird durch Auflösen von Wismuth in Salpetersäure erhalten und krystallisirt mit $5H_2O$ in grossen durchsichtigen Tafeln. In wenig Wasser löst es sich unverändert; durch viel Wasser trübt sich die Lösung, indem ein weisser, käsiger Niederschlag gefällt wird, der aus den basischen Salzen $Bi\begin{cases}NO_3\\NO_3\\OH\end{cases}$ und $Bi\begin{cases}NO_3\\OH\\OH\end{cases}$ besteht. Der Niederschlag findet in der Medicin als *Magisterium bismuthi* Anwendung.

Wismuthsulfat $(SO_4)_3Bi_2$, durch Auflösen von Wismuth in Schwefelsäure erhalten, krystallisirt in feinen Nadeln **Schwefelwismuth** Bi_2S_3, natürlich als Wismuthglanz vorkommend, wird aus den Lösungen der Wismuthsalze durch Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag gefällt. Abweichend von dem Schwefelantimon und Schwefelarsen vermag es keine Sulfosalze zu bilden.

Die Legirungen des Wismuths sind meistens leicht schmelzbar. Eine Legirung von 4 Theilen Wismuth, 1 Theil Cadmium, 1 Theil Zinn und 2 Theilen Blei schmilzt schon bei 70°.

Die Metalle Aluminium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel werden gewöhnlich zu einer Gruppe gerechnet, welche als Eisengruppe bezeichnet wird. In der That weisen diese Elemente viele Aehnlichkeiten auf. Alle sechs bilden Sauerstoffverbindungen der Form Me_2O_3, welche Sesquioxyde genannt werden:

$$Al_2O_3 \quad Cr_2O_3 \quad Fe_2O_3 \quad Mn_2O_3 \quad Co_2O_3 \quad Ni_2O_3.$$

Die ersten vier vermögen entsprechende Salze zu bilden, welche einander sehr ähnlich und meistens isomorph sind; Co_2O_3 und Ni_2O_3 sind sehr unbeständig und verhalten sich mehr wie Superoxyde. Die Hydrate dieser Oxyde $Me_2(OH)_6$ sind nur schwache Basen, welche mit schwächern Säuren, wie Kohlensäure, schweflige Säure, keine Salze zu bilden vermögen. Besonders charakteristisch sind ihre Sulfate, welche sich mit den Sulfaten der Alkalien zu Doppelsalzen vereinigen, die mit 24 Mol. Wasser in regulären Octaëdern krystallisiren und Alaune genannt werden:

$$\underset{\text{Aluminium-Kaliumalaun}}{(SO_4)_3Al_2.SO_4K_2 + 24H_2O} \qquad \underset{\text{Eisennatriumalaun.}}{(SO_4)_3Fe_2.SO_4Na_2 + 24H_2O}$$

Auch die den Sesquioxyden entsprechenden Chloride

$$Al_2Cl_6 \qquad Cr_2Cl_6 \qquad Fe_2Cl_6$$

sind einander sehr ähnlich. Die Bestimmung ihrer Dampfdichte zeigt, dass ihre Molecule nicht durch die einfachen Formeln $AlCl_3$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, sondern durch die verdoppelten ausgedrückt werden.

Aus alle Diesem folgert man, dass in den Verbindungen Me_2X_6 diese Metalle **vierwerthig** sind, dass zwei Atome derselben, indem sie sich mit zwei Affinitätseinheiten gegenseitig binden, eine sechswerthige Gruppe bilden, die noch 6 Affinitätseinheiten zu binden vermag:

$$\equiv \overset{IV}{Fe} - \overset{IV}{Fe} \equiv \qquad Cl_3\overset{IV}{Fe} - \overset{IV}{Fe}Cl_3.$$

Diese Sesquioxydverbindungen sind daher den Verbindungen des Kohlenstoffs analog constituirt:

$$H_3C - CH_3 \qquad Cl_3C - CCl_3.$$

Ausser diesen Oxydverbindungen vermag das Eisen noch Oxydulverbindungen der Form FeX_2 zu bilden, in denen es zweiwerthig erscheint. Aehnliche Verbindungen bilden auch Mangan, Chrom, Kobalt und Nickel; dieselben sind einander sehr ähnlich und meistens isomorph — nicht nur unter sich, sondern auch mit denen der Magnesiumgruppe. So krystallisiren ihre Sulfate mit $7H_2O$ und bilden mit Kaliumsulfat Doppelsalze, die mit $6H_2O$ krystallisiren, z. B. $SO_4Fe.SO_4K_2 + 6H_2O$ (vergl. S. 311).

Endlich bilden Eisen, Chrom, Mangan noch höhere Sauerstoffverbindungen, die säureartiger Natur sind.

CrO_3	(FeO_3)	(MnO_3)
CrO_4K_2	FeO_4K_2	MnO_4K_2
Chromsaures Kalium.	Eisensaures Kalium.	Magansaures Kalium.

Auf Grund dieser Umstände rechnet man gewöhnlich Aluminium, Chrom, Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel zu einer natürlichen Gruppe. Bei genauerer Betrachtung jedoch, mit Berücksichtigung der auf den Atomgewichten beruhenden Classification der Elemente, stellen sich die Beziehungen zwischen den erwähnten Metallen in einem etwas anderen Lichte dar. Im Vorhergehenden nahmen wir wiederholt wahr, dass häufig der Charakter und die Aehnlichkeit der Verbindungen weniger durch die Natur der Metalle an und für sich beeinflusst werden, als durch die Formen oder Typen, nach denen sie zusammengesetzt sind (vgl. S. 320). Es darf daher die Aehnlichkeit einzelner Verbindungsformen nicht die wesentlichen Unterschiede im Gesammtverhalten der einzelnen Metalle übersehen lassen. Die Aehnlichkeit der

erwähnten Metalle erinnert in mancher Beziehung an die Aehnlichkeiten der in der 10. Horizontalreihe des periodischen Systems stehenden Elemente.

Das Aluminium unterscheidet sich vom Chrom, Eisen und dessen Analogen wesentlich durch seine Unfähigkeit Verbindungen eines höheren und niederen Typus zu bilden. Nach der Grösse seines Atomgewichts gehört das Aluminium zu der dritten Gruppe des periodischen Systems der Elemente, in welcher Bor das niedrigste Glied bildet. Die Elemente dieser Gruppe (es gehören hierzu noch Indium und Thallium) sind dreiwerthig. Der Dreiwerthigkeit des Aluminiums widerspricht aber scheinbar der Umstand, dass die Molecüle der Halogenverbindungen desselben, für welche die Dampfdichten bestimmt sind, nicht durch die Formeln $AlCl_3$, $AlBr_3$, sondern durch die verdoppelten Formeln Al_2Cl_6, Al_2Br_6 ausgedrückt werden. Wir wissen aber anderseits, dass die metallorganischen Verbindungen des Aluminiums nach den Formeln $Al(CH_3)_3$, $Al(C_2H_5)_3$ zusammengesetzt sind. Es ergiebt sich aus ihnen unzweifelhaft die Dreiwerthigkeit des Aluminiums, da die Verbindungen mit Kohlenwasserstoffradicalen (ähnlich wie die mit Wasserstoff) den sichersten Anhalt zur Ableitung der Werthigkeit bieten (vgl. S. 241). Die Existenz der Molecüle Al_2Cl_6, Al_2Br_6 muss daher anders erklärt werden, vielleicht durch eine Polymerisation der einfachen Molecüle $AlCl_3$, $AlBr_3$; ein ähnliches Verhalten zeigt auch das Arsenigsäure-Anhydrid As_2O_3, dessen Gasmolecüle der polymeren Formel As_4O_6 ($= As_2O_3.As_2O_3$) entsprechen.

Die Beziehung des Aluminiums zum Bor ist eine ähnliche, wie die des Siliciums zum Kohlenstoff. Das Borhydroxyd, $B(OH)_3$ ist eine nur schwache Säure; dem ähnlich besitzt auch das Aluminiumhydroxyd $Al(OH)_3$ einen, wenn auch nur schwach sauren Charakter, und vermag, namentlich mit den Alkalien, Metallsalze zu bilden. Wegen des höheren Atomgewichtes aber, überwiegt beim Aluminium der basische Charakter den säureartigen. Die Aehnlichkeit des Aluminiums und Bors zeigt sich auch unter anderm darin, dass ihre Chloride sich mit PCl_5 und $POCl_3$ zu vereinigen vermögen, z. B. $BCl_3.POCl_3$ und $AlCl_3.POCl_3$.

Aluminium.

$Al = 27,4.$

Das Aluminium ist eines der auf der Erdoberfläche am meisten verbreiteten Elemente. Als Oxyd findet es sich krystallisirt als Rubin, Saphir und Korund, weniger rein als Smirgel. Gewöhnlich findet es sich aber als Aluminiumsilicat (Thon, Kaolin) und, in Verbindung mit andern Silicaten, als Feldspath, Glimmer, in den meisten krystallinischen Felsarten. Ferner kommt es in Verbindung mit Fluor und Natrium als Kryolith in grossen Ablagerungen in Island vor.

Das metallische Aluminium wird durch Glühen von Aluminiumchlorid, oder besser des Doppelsalzes von Chloraluminium und Chlornatrium. mit metallischem Natrium erhalten:

$$AlCl_3.NaCl + 3Na = Al + 4NaCl.$$

Es bildet ein fast silberweisses Metall von starkem Glanz, ist sehr dehnbar und lässt sich zu dünnem Draht ausziehn und in dünne Blättchen ausschlagen. Sein specif. Gewicht beträgt 2,56; — es gehört mithin zu den leichten Metallen und besitzt daher alle den letztern im Gegensatz zu den schweren Metallen zukommenden Eigenschaften (vgl. Seite 308). Es schmilzt in der Rothgluth, vermag aber nicht zu verdampfen. Bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch beim Erhitzen, verändert es sich nur wenig an der Luft; erhitzt man aber dünne Blättchen im Sauerstoffstrom, so verbrennen sie mit hellem Licht. Durch Salpetersäure wird Aluminium nicht verändert, Schwefelsäure löst es nur beim Kochen, in Salzsäure aber löst es sich leicht schon in der Kälte. Auch in Kali- und Natronlauge löst es sich leicht unter Ausscheidung von Wasserstoff zu Aluminaten:

$$Al + 3KOH = AlO_3K_3 + 3H.$$

Wegen seiner Luftbeständigkeit und des schönen Glanzes wird das Aluminium zuweilen zu Gefässen und Bijouterien verwandt. Die Legirung von Kupfer mit 10—12 Procent Aluminium zeichnet sich durch grosse Härte und Beständigkeit aus, lässt sich gut in Formen giessen und besitzt goldähnliche Farbe

und Glanz. Sie dient unter dem Namen Aluminiumbronze zur Anfertigung verschiedener Gegenstände, wie Taschenuhren, Esslöffel u. dgl.

Das Aluminium bildet ausschliesslich Verbindungen der Form AlX_3 oder Al_2X_6 (Seite 357), welche Oxydverbindungen genannt werden. Seine in Wasser löslichen Salze besitzen saure Reaction und einen süsslichen, adstringirenden Geschmack.

Aluminiumchlorid $AlCl_3$ oder Al_2Cl_6 bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf erwärmtes Aluminium; ferner durch Erhitzen von Aluminiumoxyd und Kohle in einem Chlorstrom:

$$Al_2O_3 + 3C + 6Cl = Al_2Cl_6 + 3CO.$$

Chlor und Kohle wirken einzeln nicht auf das Oxyd ein; bei ihrer gleichzeitigen Einwirkung aber findet die Reaction in Folge der Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff und des Chlors zum Aluminium statt. Ein gleiches Verhalten zeigen die Oxyde des Bors und des Siliciums.

Das Aluminiumchlorid wird durch Sublimation in weissen, hexagonalen Blättchen erhalten. Es sublimirt ziemlich leicht, schmilzt aber nur unter erhöhtem Druck. Seine Dampfdichte ist = 133,9 (H = 1) gefunden worden, woraus sich die Molecularformel Al_2Cl_6 = 267,8 ableitet. Aus der specifischen Wärme des freien Aluminiums folgt, dass sein Atomgewicht = 27,4 ist.

Das Aluminiumchlorid absorbirt an der Luft Feuchtigkeit und zerfliesst. Aus der concentrirten salzsauren Lösung krystallisirt es mit 6 Molecülen Wasser. Verdampft man die wässrige Lösung, so zersetzt sich das Chlorid in Aluminiumoxyd und Chlorwasserstoff:

$$Al_2Cl_6 + 3H_2O = Al_2O_3 + 6HCl.$$

Das Aluminiumchlorid verbindet sich leicht mit vielen Metallchloriden zu Doppelsalzen, wie $AlCl_3.NaCl$, $AlCl_3.KCl$, deren Lösungen unzersetzt zur Trockniss verdampft werden können. Ferner vereinigt sich Aluminiumchlorid auch mit vielen Halogenverbindungen der Metalloide, z. B. $AlCl_3.PCl_5$, $AlCl_3.POCl_3$, $AlCl_3.SCl_4$.

Aluminiumbromid Al_2Br_6 wird ähnlich dem Chloride erhalten und bildet glänzende Blättchen, die bei 90° schmelzen und bei 265—270° sieden. Seine Dampfdichte beträgt 267,4 (H = 1), entsprechend der Molecularformel Al_2Br_6. Es verhält sich dem Chlorid ganz ähnlich.

Aluminiumjodid Al_2J_6 entsteht durch directe Vereinigung von Aluminiumfeile mit Jod beim Erwärmen als eine weisse krystallinische Masse, die bei 185° schmilzt und gegen 400° siedet.

Aluminiumfluorid $AlFl_3$ oder Al_2Fl_6, durch Ueberleiten von Fluorwasserstoff über erhitztes Aluminiumoxyd oder Hydroxyd erhalten, sublimirt in der Rothglühhitze in farblosen Rhomboëdern. Es ist in Wasser unlöslich, wird durch Säuren nicht verändert und ist überhaupt sehr beständig. Mit den Fluoriden der Alkalimetalle bildet es unlösliche Doppelfluoride. Die Verbindung $AlFl_3.3NaFl$ kommt in Grönland in beträchtlichen Ablagerungen als Kryolith vor und wird zur Sodafabrikation verwandt (S. 283).

Aluminiumoxyd Al_2O_3, Thonerde, findet sich in der Natur in hexagonalen Prismen krystallisirt, und durch andere Beimengungen gefärbt, als Rubin, Saphir, und Korund. Unreiner, Thonerde und Eisenoxyd enthaltender Korund heisst Smirgel und dient zum Poliren von Glas. Das specifische Gewicht dieser Mineralien beträgt 3,9; ihre Härte ist nur wenig geringer, als die des Diamanten. Künstlich erhält man Aluminiumoxyd durch Glühen des Hydroxydes, als ein weisses amorphes Pulver, das in der Knallgasflamme zu einem durchsichtigen Glase schmilzt. Glüht man ein Gemenge von Aluminiumfluorid mit Bortrioxyd in der Weissglühhitze, so verflüchtigt sich Fluorbor und es hinterbleibt krystallisirtes Aluminiumoxyd:

$$Al_2Fl_6 + B_2O_3 = Al_2O_3 + 2BFl_3.$$

Das krystallisirte oder stark geglühte Aluminiumoxyd ist in Säuren fast unlöslich; um es aufzuschliessen schmilzt man es mit Aetzalkalien oder mit primärem Kaliumsulfat (SO_4KH).

Aluminiumhydroxyde. Das normale Hydroxyd $Al(OH)_3$ oder $Al_2(OH)_6$ findet sich in der Natur als Hydrargillit. Das Hydroxyd $Al_2O_2(OH)_2$ bildet den Diaspor. Der in grossen Ablagerungen (namentlich in Frankreich und im Kaukasus) vorkommende Bauxit besteht aus einem Gemenge des Hydroxydes $Al_2O(OH)_4$ mit Eisenoxyd. Künstlich erhält

man das normale Hydroxyd als weisse voluminöse Gallerte, wenn man ein lösliches Aluminiumsalz mit Ammoniak oder mit Alkalicarbonaten fällt (im letzteren Falle entweicht freies Kohlendioxyd). Frisch gefällt löst sich der Niederschlag in Säuren und in Kali- und Natronlauge, durch langes Verweilen aber unter Wasser, oder nach dem Trocknen, wird es ohne Veränderung der Zusammensetzung in Säuren schwerlöslich. Vorsichtig erwärmt geht das normale Hydroxyd zuerst in AlO.OH über.

Das frisch gefällte Hydroxyd löst sich leicht in einer Lösung von Aluminiumchlorid oder essigsaurem Aluminium. Unterwirft man diese Lösung der Dialyse (S. 227), so diffundirt das Aluminiumsalz als Krystalloid, und es hinterbleibt im Dialysator die reine wässerige Lösung des Hydroxydes. Die Lösung besitzt schwach alkalische Reaction und wird durch geringe Mengen der Säuren, Alkalien und vieler Salze coagulirt, — das lösliche Hydroxyd verwandelt sich in die unlösliche gelatinöse Modification.

Das gallertartige Aluminiumhydroxyd besitzt die Eigenschaft, viele Farbstoffe aus ihren Lösungen zu fällen, indem es mit ihnen gefärbte unlösliche Verbindungen (Lackfarben) bildet. Es beruht hierauf die Anwendung des Aluminiumhydroxydes in der Färberei als Beizmittel. Gewöhnlich gebraucht man zum Beizen der Gewebe das essigsaure Salz des Aluminiums. Die mit diesem Salz getränkten Gewebe werden durch Wasserdampf erhitzt, wobei das wenig beständige essigsaure Salz zersetzt wird: es entweicht Essigsäure, während das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd sich auf der Faser des Zeuges absetzt. Taucht man nun das so gebeizte Zeug in die Lösung des Farbstoffes, so wird letzterer durch das Aluminiumhydroxyd auf der Faser fixirt. Anstatt des essigsauren Salzes wird gegenwärtig ebenfalls das sich ähnlich verhaltende Natriumaluminat angewandt.

Das Aluminiumhydroxyd besitzt einen schwach säureartigen Charakter und vermag mit starken Basen salzartige Verbindungen zu geben. Verdampft man vorsichtig seine Lösung in Kali- oder Natronlauge, oder fügt man zu der Lösung Alkohol hinzu, so erhält man weisse, amorphe Verbindungen von AlO_2K, AlO_2Na und $Al(ONa)_3$; die Kaliumverbindung kann auch krystallisirt erhalten werden. Diese Aluminate genannten Verbindungen sind wenig beständig und werden schon durch Kohlensäure unter Ausscheidung von Aluminiumhydroxyd zersetzt.

Aehnliche Aluminate finden sich häufig in der Natur als krystallisirte Mineralien. So bestehen die Spinelle hauptsächlich aus Magnesiumaluminat $\begin{matrix} AlO.O \\ AlO.O \end{matrix}\!\!>\!Mg$; der Chrysoberyll ist Berylliumaluminat $\begin{matrix} AlO.O \\ AlO.O \end{matrix}\!\!>\!Be$; der Gahnit — Zinkaluminat $\begin{matrix} AlO.O \\ AlO.O \end{matrix}\!\!>\!Zn$.

Der basische Charakter des Aluminiumhydroxydes überwiegt den sauren, ist aber auch so schwach, dass es mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, keine Salze zu bilden vermag. Fügt man zu der Lösung eines Aluminiumsalzes Natriumcarbonat, so wird Aluminiumhydroxyd gefällt, während Kohlendioxyd frei wird:

$$Al_2Cl_6 + 3CO_3Na_2 + 6H_2O = Al_2(OH)_6 + 6NaCl + 3CO_2.$$

Aehnlich reagiren die Sulfide der Alkalien:

$$Al_2Cl_6 + 3(NH_4)_2S + 3H_2O = Al_2(OH)_6 + 6NH_4Cl + 3H_2S.$$

Aluminiumsulfat $(SO_4)_3Al_2$, schwefelsaures Aluminium, krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit 18 Mol. H_2O in dünnen perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind; sie schmelzen beim Erhitzen und verlieren alles Wasser. Das Aluminiumsulfat wird durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Schwefelsäure erhalten, oder durch Zersetzen von reinem Aluminiumsilicat (Thon) mit Schwefelsäure; man filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab und verdampft die Lösung des Sulfates. Fügt man zu der Lösung des Sulfates eine zur vollständigen Fällung ungenügende Menge Ammoniak, so scheiden sich basische Sulfate aus. Aehnliche basische Salze finden sich auch in der Natur; so besitzt der zur Bereitung von Alaun dienende Aluminit die Zusammensetzung $Al_2\begin{cases}(OH)_4 \\ SO_4\end{cases} + 7H_2O$.

Das Aluminiumsulfat vermag sich mit den Sulfaten der Alkalimetalle zu Doppelsalzen zu vereinigen, welche Alaune genannt werden:

$$(SO_4)_3Al_2.SO_4K_2 + 24H_2O \text{ oder } (SO_4)_2AlK + 12H_2O.$$

Ihre Constitution wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\begin{matrix} SO_4 \\ SO_4 \end{matrix} > \overset{IV}{Al_2} < \begin{matrix} SO_4K \\ SO_4K \end{matrix} + 24H_2O \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} SO_4 \\ SO_4 \end{matrix} > \begin{matrix} \overset{III}{Al} \\ K \end{matrix} + 12H_2O.$$

In dieser Verbindung kann das Kalium durch Natrium, Ammonium, Rubidium, Caesium, wie auch durch Thallium vertreten werden. Aehnliche Doppelsulfate bilden ebenfalls Eisen, Chrom und Mangan:

$(SO_4)_3Fe_2.SO_4K_2 + 24H_2O$ Eisenkaliumalaun $(SO_4)_3Mn_2.SO_4Na_2 + 24H_2O$ Mangannatriumalaun.

Alle diese Alaune krystallisiren in regulären Octaëdern oder Würfeln und können isomorphe Gemenge bilden.

Der wichtigste unter ihnen ist der **Aluminium-Kalium-** oder der **gewöhnliche Alaun** (*Alumen*) $(SO_4)_2AlK + 12H_2O$. Derselbe krystallisirt aus Wasser in grossen durchsichtigen Octaëdern, welche sich in 8 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur oder in $^1/_3$ Theil kochenden Wassers lösen. Die Lösung besitzt saure Reaction und einen süsslichen, zusammenziehenden Geschmack. Ueber Schwefelsäure verliert der Alaun 9 (oder 18) Mol. H_2O. Beim Erhitzen schmilzt er im Krystallisationswasser, verliert dann alles Wasser und bildet eine weisse voluminöse Masse — gebrannter Alaun. Fügt man zu der heissen Lösung des Alauns ein wenig Natrium- oder Kaliumcarbonat, so löst sich der anfangs gefällte Niederschlag von Aluminiumhydroxyd beim Umrühren wieder auf und beim Abkühlen krystallisirt dann der Alaun in Würfeln — cubischer Alaun. Fügt man zu der Lösung mehr Natriumcarbonat hinzu, so wird das basische Salz $(SO_4)_2AlK.Al(OH)_3$ gefällt. Eine ähnliche Zusammensetzung besitzt der Alaunstein, welcher in beträchtlichen Ablagerungen in der Nähe von Rom (bei Tolfa) und in Ungarn vorkommt.

Die Gewinnung des Alauns im Grossen geschieht nach verschiedenen Verfahren. 1) Aus dem Alaunstein, welcher schon fertig gebildetes Alaun enthält, erhält man ihn durch Erhitzen und Ausziehen der Masse mit heissem Wasser, wobei Alaun in Lösung geht, während Aluminiumhydroxyd hinterbleibt; aus der so erhaltenen Lösung krystallisirt der Alaun in Combinationen des Octaëders mit Würfelflächen — römischer Alaun. 2) Als gewöhnlichstes Material zur Darstellung des Alauns diente früher der Alaunschiefer — ein Eisenkies FeS_2 und Braunkohle enthaltender schieferiger Thon. Derselbe wird geröstet und mit Wasser befeuchtet längere Zeit der Einwirkung der Luft überlassen. Hierbei wird FeS_2 in SO_4Fe und freie Schwefelsäure umgewandelt, welche auf den Thon einwirkend Aluminiumsulfat

bildet. Man laugt dann die Masse mit Wasser aus, fügt Kaliumsulfat hinzu und krystallisirt. 3) Gegenwärtig wird gewöhnlich direct Thon mit Schwefelsäure zersetzt und zu der erhaltenen Lösung von Aluminiumsulfat Kalium- oder Ammoniumsulfat hinzugefügt. Als sehr vortheilhaftes Material zur Alaungewinnung dient ebenfalls der Bauxit (Seite 360).

Der Ammoniumalaun $(SO_4)_2Al(NH_4) + 12H_2O$ krystallisirt wie der Kalialaun leicht in grossen Krystallen und wird gegenwärtig, seiner grösseren Billigkeit wegen, fast ausschliesslich in der Technik angewandt. Der Natriumalaun ist viel leichter löslich und krystallisirt nur schwierig. Da der in der Färberei verwandte Alaun eisenfrei sein muss, so erklärt sich hieraus die Nichtanwendbarkeit des schwer zu krystallisirenden Natriumalauns. Uebrigens wird gegenwärtig in der Praxis der Alaun immer mehr durch Aluminiumsulfat und Natriumaluminat verdrängt, welche jetzt vollständig eisenfrei erhalten werden.

Aluminiumphosphat PO_3Al wird aus den Lösungen der Aluminiumsalze durch Natriumphosphat als weisser gelatinöser Niederschlag gefällt; derselbe ist in Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure, leicht löslich.

Aluminiumsilicate. Unter den in der Natur weit verbreiteten Aluminiumdoppelsilicaten erwähnen wir hier als die wichtigsten den gewöhnlichen Feldspath (Orthoklas) Si_3O_8AlK und die verschiedenen Glimmerarten, welche zugleich mit Quarz den Granit zusammensetzen. Bei der Verwitterung derselben, unter dem Einflusse von Wasser und Kohlensäure der Luft, werden die Silicate der Alkalimetalle gelöst und vom Wasser weggewaschen, während das unlösliche Aluminiumsilicat als Thon zurückbleibt. Der ganze reine Thon ist weiss und wird Kaolin oder Porzellanthon genannt; seine Zusammensetzung entspricht meistens der Formel $(SiO_3)_3Al_2.Al_2O_5H_4$. Mengt man Thon mit Wasser, so erhält man eine zähe knetbare Masse. Durch Trocknen und Brennen wird die Masse fest und hart und ist um so feuerbeständiger, je reiner der Thon war. Es beruht hierauf die Anwendung des Thons zur Anfertigung von Thonwaaren, vom rohen Ziegelstein an bis zum Porzellan.

Zur Darstellung von Porzellan nimmt man ein sehr feines Gemenge von Kaolin, Feldspath und Quarz. Beim starken Glühen

schmilzt der Feldspath, füllt die Poren des Thons an und bildet so eine zusammengesinterte durchscheinende Masse — das Porzellan. Wird die Masse weniger stark geglüht, so bleibt sie porös und bildet die zu feinerem Thongeschirr dienende Fayence. Um das Fayencegeschirr für Wasser undurchdringlich zu machen, wird es mit einer Glasur überzogen. Dieselbe besteht aus verschiedenartigen, leicht schmelzbaren Silicaten. Grobe Thongefässe werden aus unreinem Thon verfertigt; man glasirt sie gewöhnlich in der Weise, dass man beim Brennen in den Ofen Kochsalz wirft. Letzteres wird durch die heissen Wasserdämpfe in Salzsäure und Natriumhydroxyd zersetzt, welches auf der Oberfläche mit dem Thon ein leichtschmelzbares Silicat bildet.

Ultramarin. Das in der Natur als Lasurstein *(lapis lazuli)* vorkommende seltene Mineral, welches früher unter dem Namen Ultramarin als sehr werthvolle blaue Farbe benutzt wurde, ist eine Verbindung von Aluminiumnatriumsilicat mit Polysulfiden des Natriums. Gegenwärtig wird das Ultramarin in grossen Mengen künstlich dargestellt, indem man ein Gemenge von Thon, trockener Soda (oder Natriumsulfat), Schwefel und Holzkohle bei Luftabschluss erhitzt. Es bildet sich hierbei zuerst eine grüne Masse — das grüne Ultramarin. Dieselbe wird sodann mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit Schwefelpulver gemengt und gelinde bei Luftzutritt erhitzt, bis die gewünschte blaue Färbung eingetreten ist — das blaue Ultramarin. Als Ursache der blauen Färbung nimmt man gewôhnlich die Existenz einer complicirten Schwefelverbindung an, deren Natur indessen noch nicht aufgeklärt ist. Uebergiesst man das Ultramarin mit Salzsäure, so verschwindet die Färbung unter Freiwerden von Schwefel und Schwefelwasserstoff, — was auf die Existenz eines Polysulfides hinweist.

Indium.

In = 113.

Wegen einiger Aehnlichkeit mit dem Zink wurde das Indium als zweiwerthiges Metall und seine Verbindungen als nach der Form InX_2 zusammengesetzt betrachtet; es ergab sich hieraus das Atomgewicht des Indiums zu 75,4. Aus der Bestimmung der specifischen Wärme folgt aber, dass das Atomgewicht = 113 (vgl.

S. 249). Das Indium ist daher dreiwerthig und seine Verbindungen sind nach der Form InX_3 zusammengesetzt. Nach der so festgestellten Atomgewichtsgrösse gehört das Indium zur Gruppe des Aluminiums, mit welchem es auch in seinen Verbindungen einige Aehnlichkeit zeigt.

Das Indium wurde 1863 von Reich und Richter vermittelst dar Spectralanalyse entdeckt; sein Spectrum charakterisirt sich durch eine sehr helle indigoblaue Linie — daher auch der Name. Es kommt nur in sehr geringen Mengen, namentlich in einigen Zinkblenden zu Freiberg und am Harz vor.

Das Indium ist ein silberweisses, weiches und zähes Metall vom specif. Gewicht 7,42. Es schmilzt bei 176° und destillirt in der Weissglühhitze. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht an der Luft; erhitzt, verbrennt es mit blauer Flamme zu Indiumoxyd. In Salzsäure und Schwefelsäure ist es nur schwierig löslich, sehr leicht aber in Salpetersäure.

Indiumchlorid $InCl_3$ wird durch Einwirkung von Chlor auf metallisches Indium oder auf ein glühendes Gemenge von Indiumoxyd und Kohle erhalten. Es sublimirt in weissen, glänzenden Blättchen, die an der Luft zerfliessen.

Indiumoxyd In_2O_3 wird durch Erhitzen des Hydroxydes erhalten und bildet ein gelbes Pulver.

Indiumhydroxyd $In(OH)_3$ wird aus den Lösungen der Indiumsalze durch Alkalien als gelatinöser Niederschlag gefällt, der in Kali- und Natronlauge löslich ist.

Indiumnitrat $(NO_3)_3In$ krystallisirt mit 3 Molecülen H_2O in weissen, zerfliesslichen Nadeln.

Indiumsulfat $(SO_4)_3In_2$ hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung von Indium in Schwefelsäure als gallertartige Masse, welche $3H_2O$ enthält. Mit Kaliumsulfat bildet es ein krystallinisches schwerlösliches Doppelsalz.

Indiumsulfid In_2S_3 wird aus den Lösungen der Indiumsalze durch Schwefelwasserstoff als gelber Niederschlag gefällt.

Cerit- und Gadolinitmetalle.

In einem sehr selten, nur in Schweden vorkommenden Minerale, welches Cerit genannt wird, finden sich die drei Metalle: Cerium Ce, Lanthan La und Didym Di. In einem andern Minerale, dem Gadolinit, finden sich, ausser diesen drei Metallen, noch Yttrium Y und Erbium Er. Alle diese Metalle sind bis jetzt nur ungenügend erforscht, so dass ihre wahren Atomgewichte und ihre Werthigkeit (daher auch ihre Verbindungsformen) noch zweifelhaft sind.

Die Ceritmetalle charakterisiren sich durch die Unlöslichkeit ihrer oxalsauren Salze; ferner bilden ihre Sulfate mit Kaliumsulfat unlösliche Doppelsalze. Yttrium und Erbium bilden ebenfalls unlösliche oxalsaure Salze, werden aber durch Kaliumsulfat nicht gefällt.

Didym und Erbium zeigen noch die Eigenthümlichkeit, dass die Lösungen ihrer Salze Lichtstrahlen bestimmter Brechbarkeit absorbiren; das Spectrum des durch ihre Lösungen durchgegangenen Lichtes zeigt daher dunkle Linien.

Gruppe des Chroms.

Wir sahen, dass an die metalloiden Elemente Kohlenstoff, Silicium, Zinn eine Gruppe mehr metallischer analoger Elemente Titan, Zirconium und Thorium sich anschliesst (S. 231); ferner dass der metalloiden Gruppe des Phosphors eine analoge Gruppe mehr metallischer Elemente, das Vanadin, Niob und Tantal entspricht (S. 134). In einer ganz ähnlichen Beziehung stehen nun zu den Elementen der Schwefelgruppe die metallischen Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram und etwas entfernter das Uran (vgl. das periodische System der Elemente). Die Aehnlichkeit dieser Elemente mit dem Schwefel und seinen Analogen äussert sich deutlich in ihren höchsten Sauerstoffverbindungen (vgl. auch Mangan). Wie die Elemente der Schwefelgruppe in ihrer höchsten Sauerstoffverbindung sechswerthig sind (SO_3, SeO_3), ebenso bilden Chrom, Molybden, Wolfram und Uran Säureanhydride CrO_3, MoO_3, WO_3 und UrO_3. Viele diesen Anhydriden entsprechende Salze sind den Salzen der Schwefelsäure sehr ähnlich und mit ihnen isomorph. So krystallisirt das Natriumsalz der Chromsäure, ähnlich dem Glaubersalz ($SO_4Na_2 + 10H_2O$), mit 10 Mol. Wasser; die Kaliumsalze beider Säuren bilden isomorphe Gemenge; ihre Magnesiumsalze, wie auch das der Wolframsäure, haben dieselbe Zusammensetzung: $SO_4Mg + 7H_2O$ und $CrO_4Mg + 7H_2O$. Den Säureanhydriden entsprechen die Chlorverbindungen SO_2Cl_2, CrO_2Cl_2, MoO_2Cl_2, $MoOCl_4$, $WOCl_4$ und WCl_6, die ihrem chemischen Verhalten nach ganz ähnlich sind.

Ausser den höchsten Oxyden bilden die Elemente der Schwefelgruppe noch die schwächer sauren Oxyde $\overset{IV}{S}O_2$ $\overset{IV}{Se}O_2$ und $\overset{IV}{Te}O_2$, von denen TeO_2 sich schon den Basen nähert. Die ihnen entsprechenden Verbindungen der Chromgruppe: CrO_2, MoO_2, WO_2, in welchen diese Elemente vierwerthig erscheinen, besitzen einen unbestimmten, weder sauren noch basischen Charakter. Die Vierwerthigkeit des Chroms äussert sich ebenfalls in dem basischen Oxyde Cr_2O_3 und in den ihm entsprechenden Salzen Cr_2X_6. Dieselben enthalten eine aus 2 vierwerthigen Chromatomen gebildete sechswerthige Gruppe:

$$\equiv\overset{IV}{Cr}-\overset{IV}{Cr}\equiv \qquad Cl_3\overset{IV}{Cr}-\overset{IV}{Cr}Cl_3.$$

Die Oxydverbindungen des Chroms sind den nach gleichem Typus constituirten Verbindungen des Aluminiums, Eisens und Mangans in ihren Eigenschaften sehr ähnlich (vgl. S. 355).

Endlich existiren für das Chrom noch Verbindungen der Form $\overset{II}{Cr}X_2$, in denen es zweiwerthig auftritt. Diese sog. Oxydulverbindungen des Chroms sind den Verbindungen der Metalle der Magnesiumgruppe, namentlich den Eisenoxydulsalzen (FeX_2) sehr ähnlich. Sie sind sehr unbeständig und gehen leicht durch Oxydation an der Luft in Chromoxydverbindungen über.

Für das Molybdän und Wolfram sind die den niedrigeren Oxydationsstufen entsprechenden Salze nicht bekannt, indem sie in ihren meisten Verbindungen sechswerthig auftreten. Das Uran, welches unter den Elementen der Chromgruppe das höchste Atomgewicht besitzt, zeigt einige Abweichungen von seinen Analogen, was, wie in ähnlichen Fällen, in dem hohen Atomgewichte Erklärung findet.

Chrom.

$Cr = 52$.

Das Chrom findet sich in der Natur vorzüglich als Chromeisenstein, eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul $Cr_2O_3.FeO$, welche in Nordamerica, Schweden, Ungarn und besonders am Ural in grösseren Massen vorkommt. Seltener ist das sog. Rothbleierz, welches aus chromsaurem Blei CrO_4Pb besteht. Der Chromeisenstein dient als ausschliessliches Material zur Darstellung aller anderen Chromverbindungen, indem er zuerst durch Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Kalium in chromsaures Kalium übergeführt wird (siehe dieses).

Das metallische Chrom kann durch sehr starkes Glühen von Chromoxyd mit Kohle abgeschieden werden. Bequemer erhält man es, indem man ein Gemenge von Chromchlorid, Chlorkalium und Chlornatrium mit Zink in einem geschlossenen Tiegel glüht. Das ausgeschiedene Chrom löst sich im geschmolzenen Zink und hinterbleibt beim Auflösen des letzteren in Salpetersäure als ein graues, metallglänzendes, krystallinisches Pulver vom specif. Gewicht 6,8. Es ist sehr hart (schneidet Glas) und äusserst schwer schmelzbar. An der Luft erhitzt, oxydirt es sich langsam zu Chromoxyd; in Sauerstoff geglüht, verbrennt es mit hellem Licht. In Salzsäure und warmer verdünnter Schwefelsäure löst es sich leicht unter Ausscheidung von Wasserstoff; durch Salpetersäure wird es nicht verändert.

Das Chrom bildet drei Reihen von Verbindungen: die Oxydul-(Chromo-)Verbindungen CrX_2, die Oxyd-(Chromi-)Verbindungen Cr_2X_6 und die Verbindungen der Chromsäure, welche Chromate genannt werden. Alle Chromverbindungen sind lebhaft gefärbt, daher auch der Name Chrom (von χρῶμα, Farbe).

Oxydulverbindungen des Chroms.

Die Oxydulverbindungen sind sehr unbeständig und gehen durch Oxydation leicht in Oxydverbindungen über. Sie entstehen, ähnlich den Eisenoxydulverbindungen, durch Reduction der Oxydverbindungen. Wir erwähnen folgende:

Chromchlorür $CrCl_2$, durch Erhitzen von Chromchlorid Cr_2Cl_6 im Wasserstoffstrom erhalten, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst; die Lösung absorbirt begierig Sauerstoff der Luft und färbt sich grün. Die Alkalien fällen aus der Lösung braunes Chromohydroxyd $Cr(OH)_2$ (Chromoxydulhydrat), welches sich durch den Sauerstoff des Wassers zu Cr_3O_4 ($Cr_2O_3.CrO$) oxydirt, das dem Magneteisenstein Fe_3O_4 entspricht.

Oxydverbindungen des Chroms.

Chromchlorid Cr_2Cl_6 wird, ähnlich wie Al_2Cl_6, durch Glühen von Chromoxyd und Kohle im Chlorstrome erhalten. Es sublimirt bei der Rothgluth im Chlorstrom in glänzenden, violetten Krystallblättchen, welche, an der Luft erhitzt, sich in Chromoxyd verwandeln. Das reine Chromchlorid löst sich in Wasser nur nach sehr andauerndem Kochen auf; enthält es aber Spuren von $CrCl_2$ beigemengt, so löst es sich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Aus der grünen Lösung scheiden sich beim Verdunsten grüne Krystalle von $Cr_2Cl_6 + 12H_2O$ aus, welche an der Luft zerfliessen. Die nämlichen Krystalle erhält man aus der Lösung von Chromihydroxyd $Cr_2(OH)_6$ in Salzsäure. Beim Austrockenen der Krystalle bilden sich die intermediären Oxychloride $Cr_2Cl_4(OH)_2$ und $Cr_2Cl_2(OH)_4$, und zuletzt $Cr_2(OH)_6$.

Chromihydroxyd $Cr_2(OH)_6$, Chromoxydhydrat, wird aus den Lösungen der Chromoxydsalze durch Alkalien als voluminöser, graublauer, wasserhaltiger Niederschlag gefällt. Derselbe löst sich leicht in Kali- oder Natronlauge mit smaragdgrüner Farbe (in Ammoniak ist er nur wenig löslich); beim Kochen der Lösung scheidet sich wieder Chromihydroxyd aus. Beim Glühen geht es in Chromoxyd über.

Chromoxyd Cr_2O_3 bildet ein grünes amorphes Pulver und entsteht ebenfalls beim Glühen von Chromtrioxyd:

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O$$

oder von Ammoniumbichromat:

$$Cr_2O_7(NH_4)_2 = Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2.$$

In schwarzen, hexagonalen Krystallen wird es erhalten, wenn man die Dämpfe von Chromoxychlorid durch eine glühende Röhre leitet:

$$2CrO_2Cl_2 = Cr_2O_3 + 2Cl_2 + O.$$

Das geglühte Chromoxyd ist in Säuren unlöslich. Mit Silicaten geschmolzen färbt es dieselben smaragdgrün und dient daher zum Färben von Glas und Porzellan.

Ein besonders schön grün gefärbtes Chromhydroxyd, welches unter dem Namen Guignetsgrün als Farbe Anwendung findet, erhält man durch Glühen eines Gemenges von Kaliumdichromat (1 Theil) mit Borsäure (3 Theile); beim Ausziehen der Masse mit Wasser, wobei borsaures Kalium gelöst wird, hinterbleibt es als grünes Pulver, dessen Zusammensetzung der Formel $Cr_2O(OH)_4 = Cr_2O_3 + 2H_2O$ entspricht.

Chromisulfat $(SO_4)_3Cr_2$, schwefelsaures Chromoxyd, wird durch Auflösen von Chromhydroxyd in Schwefelsäure erhalten, und krystallisirt beim langsamen Verdunsten der Lösung mit $12H_2O$ in violett-blauen Octaëdern, die sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. Erwärmt man die Lösung, so geht die violette Färbung in eine grüne über, und beim Verdunsten der Lösung erhalt man eine amorphe grüne Masse, deren grüne Lösung bei langem Stehen violett wird und dann wieder violett-blaue Krystalle von Chromisulfat ausscheidet. Aus der violetten Lösung wird durch Alkohol das violette Salz krystallinisch gefällt, während in der grünen Lösung keine Fällung erhalten wird. Das Chromisulfat existirt daher in zwei Modificationen: in der violetten krystallinischen und in der grünen amorphen. Es ist noch nicht entschieden, ob der Unterschied auf einem verschiedenen Wassergehalt oder auf anderen Ursachen beruht. Ganz ähnlich existiren auch die anderen in Wasser löslichen Chromoxydsalze, wie Cr_2Cl_6, $(NO_3)_6Cr_2$, in zwei verschiedenen Modificationen.

Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet das Chromisulfat Doppelsalze — die Chromalaune (vgl. S. 355).

Kaliumchromalaun $(SO_4)_3Cr_2.SO_4K_2 + 24H_2O$ krystallisirt in grossen, dunkelvioletten Octaëdern. Man erhält ihn am

bequemsten durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumdichromat:

$$Cr_2O_7K_2 + SO_4H_2 + 3SO_2 = (SO_4)_3Cr_2.SO_4K_2 + H_2O.$$

Die violette Lösung des Salzes wird bei 80° grün und giebt dann beim Verdampfen eine amorphe grüne Masse.

Da das Chromihydroxyd nur einen schwach basischen Charakter besitzt, so existiren keine Salze mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff (vgl. Aluminium, S. 362). Die kohlensauren Salze und Sulfide der Alkalien fällen daher aus den Lösungen der Chromoxydsalze Chromihydroxyd:

$$(SO_4)_3Cr_2 + 3CO_3Na_2 + 3H_2O = Cr_2(OH)_6 + 3SO_4Na_2 + 3CO_2$$

und:

$$(SO_4)_3Cr_2 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = Cr_2(OH)_6 + 3SO_4(NH_4)_2 + 3H_2S.$$

In den Oxydulsalzen des Chroms giebt Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von CrS.

Chromsäureverbindungen.

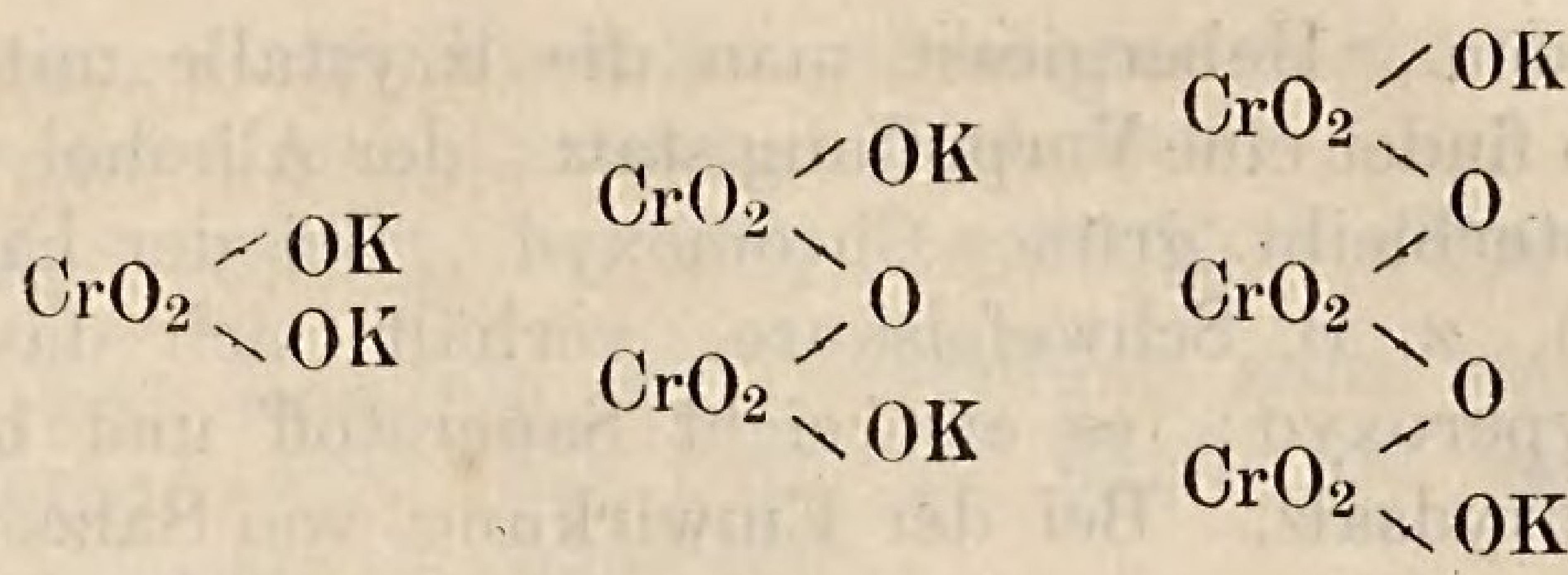
In der höchsten Oxydationsstufe CrO_3 besitzt das Chrom einen durchaus metalloid-ähnlichen säurebildenden Charakter. Die Chromsäure CrO_4H_2 ist der Schwefelsäure SO_4H_2 ganz analog, ist aber im freien Zustande nicht erhalten worden, da sie (ähnlich der Kohlensäure) beim Ausscheiden aus ihren Salzen sogleich in Anhydrid und Wasser zerfällt:

$$CrO_4H_2 = CrO_3 + H_2O.$$

Die Salze der Chromsäure sind häufig mit den Sulfaten isomorph (S. 367). Ausser den normalen Salzen existiren noch **Polychromate**, welche sich von Polychromsäuren ableiten, die durch Condensation mehrerer Molecüle der normalen Chromsäure gebildet werden (vgl. Dischwefelsäure S. 186):

CrO_4K_2	$Cr_2O_7K_2$	$Cr_3O_{10}K_2$ etc.
Kaliumchromat	Kaliumdichromat	Kaliumtrichromat.

Die Constitution dieser Salze wird durch folgende Formeln ausgedrückt:



Die freien Polychromsäuren sind nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen ausgeschieden, sogleich in Anhydrid und Wasser zerfallen: $Cr_3O_{10}H_2 = 3CrO_3 + H_2O$.

Die Polychromate werden auch häufig, obgleich unrichtig, saure Salze genannt; wahre saure oder primäre Salze, in denen nur ein Atom H durch Metalle ersetzt ist, sind für die Chromsäure nicht bekannt.

Die Salze der normalen Chromsäure sind meistens gelb gefärbt, während die Polychromate roth sind. Letztere entstehen aus den erstern durch Einwirkung von Säuren:

$$2CrO_4K_2 + 2NO_3H = Cr_2O_7K_2 + 2NO_3K + H_2O.$$

Umgekehrt gehen die Polychromate durch Einwirkung der Alkalien in normale Chromate über:

$$Cr_2O_7K_2 + 2KOH = 2CrO_4K_2 + H_2O.$$

Man kann auch die Bildung der Polychromate in folgender Weise auffassen. Die aus den Chromaten durch stärkere Säuren ausgeschiedene Chromsäure zerfällt in Wasser und Anhydrid, welches sich mit überschüssigem, normalen Chromat vereinigt: $CrO_4K_2 + CrO_3 = Cr_2O_7K_2$. Bei überschüssiger Säure wird freies Anhydrid ausgeschieden.

Chromtrioxyd CrO_3, Chromsäureanhydrid, scheidet sich in langen, rothen, rhombischen Nadeln oder Prismen aus, wenn man zu der concentrirten Lösung von Kaliumdichromat Schwefelsäure zufügt. Die Krystalle zerfliessen an der Luft und sind in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen werden sie schwarz, schmelzen und zersetzen sich gegen 250° in Chromoxyd und Sauerstoff:

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O.$$

Das Chromtrioxyd wirkt stark oxydirend und zerstört organische Stoffe; seine Lösung kann daher nicht durch Papier

filtrirt werden. Uebergiesst man die Krystalle mit starkem Alkohol, so findet eine Verpuffung statt; der Alkohol verbrennt und es hinterbleibt grünes Chromoxyd. Bei der Einwirkung von Säuren, z. B. Schwefelsäure, verhält sich das Trioxyd wie ein Hyperoxyd; es entweicht Sauerstoff und bildet sich ein Chromoxydsalz. Bei der Einwirkung von Salzsäure wird Chlor frei:

$$2CrO_3 + 12HCl = Cr_2Cl_6 + 6H_2O + 3Cl_2.$$

Reducirende Substanzen, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, führen die Chromsäureverbindungen in Chromoxydverbindungen über.

Kaliumchromat CrO_4K_2 wird aus dem Kaliumdichromat durch Zufügung von Kalilauge erhalten. Es bildet gelbe, rhombische Krystalle, die mit Kaliumsulfat (SO_4K_2) isomorph sind; aus der Lösung beider Salze krystallisiren isomorphe Gemenge.

Kaliumdichromat $Cr_2O_7K_2$, gewöhnlich saures chromsaures Kalium genannt, wird in grosser Menge fabrikmässig dargestellt und trägt im Handel den Namen rothes chromsaures Kali. Man gewinnt es, indem man gepulverten Chromeisenstein $Cr_2O_3.FeO$ mit Pottasche und Salpeter glüht, wobei Kaliumchromat und Eisenoxyd gebildet werden. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und die erhaltene Lösung von Kaliumchromat (CrO_4K_2) mit Essigsäure oder Salpetersäure versetzt (siehe oben); aus der concentrirten Lösung krystallisirt dann Kaliumdichromat.

Dieses Verfahren wird in der Technik vortheilhaft durch folgendes ersetzt. Der gepulverte Chromeisenstein wird mit gebranntem Kalk gemengt in Flammöfen bei Luftzutritt geglüht. Es bildet sich dann Calciumchromat CrO_4Ca (neben Eisenoxyd), welches sich in verdünnter Schwefelsäure zu Calciumdichromat Cr_2O_7Ca löst; letzteres wird dann mittelst Kaliumcarbonat in Kaliumdichromat umgesetzt.

Das Kaliumdichromat krystallisirt in grossen, rothen, triklinischen Prismen, die in 10 Theilen Wasser mittlerer Temperatur löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt das Salz unverändert; bei höherer Temperatur zersetzt es sich in Kaliumchromat, Chromoxyd und Sauerstoff:

$$2Cr_2O_7K_2 = 2CrO_4K_2 + Cr_2O_3 + 3O.$$

Erwärmt man das Salz mit Schwefelsäure, so entweicht Sauerstoff und bildet sich Chromkaliumalaun:

$$Cr_2O_7K_2 + 4SO_4H_2 = (SO_4)_3Cr_2.SO_4K_2 + 4H_2O + 3O.$$

Es dient diese Reaction zur Darstellung ganz reinen Sauerstoffs. Ferner wird das Gemenge häufig im Laboratorium als Oxydationsmittel angewandt.

Natriumchromat $CrO_4Na_2 + 10H_2O$ bildet an der Luft zerfliessliche Krystalle und ist dem Glaubersalz $SO_4Na_2 + 10H_2O$ ganz analog. **Baryum- und Strontiumchromat** CrO_4Ba und CrO_4Sr sind in Wasser fast unlöslich. Das **Calciumchromat** CrO_4Ca ist in Wasser schwerlöslich und krystallisirt ähnlich dem Gyps mit 2 Molecülen H_2O. Das Magnesiumsalz $CrO_4Mg + 7H_2O$ ist leicht löslich und entspricht dem Bittersalz.

Die chromsauren Salze der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich und werden durch doppelte Umsetzung erhalten.

Bleichromat CrO_4Pb wird durch Fällung löslicher Bleisalze mit Kaliumchromat als gelbes, amorphes Pulver erhalten und dient als gelbe Farbe. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich dann unter Ausscheidung von Sauerstoff; es wird zur Analyse von Kohlenstoffverbindungen benutzt. In der Natur kommt das Bleichromat als Rothbleierz vor.

Das Chromhyperoxyd genannte Oxyd CrO_2, welches unter anderem durch vorsichtiges Erhitzen von Chromtrioxyd erhalten wird, ist wahrscheinlich eine salzartige Verbindung: $Cr_2O_3.CrO_3$ oder $CrO.CrO_3$. Das Hydrat des Chromhyperoxyds wird durch Fällen der Lösung eines Chromoxydsalzes mit Kaliumchromat erhalten. Erwärmt man das Hyperoxyd mit Salzsäure, so entweicht Chlor.

Chloranhydride der Chromsäure. Die Chromsäure bildet ähnliche Chloranhydride wie die Schwefelsäure (S. 187). Dem Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 entspricht das Chromylchlorid CrO_2Cl_2; dem ersten Chloranhydride der Schwefelsäure $SO_2\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$ das Salz $CrO_2\begin{cases}Cl\\OK\end{cases}$:

$$\overset{VI}{Cr}O_2\begin{matrix}\nearrow Cl\\ \searrow Cl\end{matrix} \qquad \overset{VI}{Cr}O_2\begin{matrix}\nearrow Cl\\ \searrow OK\end{matrix} \qquad \overset{VI}{Cr}O_2\begin{matrix}\nearrow OK\\ \searrow OK.\end{matrix}$$

Chromylchlorid CrO_2Cl_2, Chromoxychlorid, entsteht beim Erwärmen eines Gemenges von Kaliumdichromat und Koch-

salz mit Schwefelsäure; es destillirt als dunkelrothe Flüssigkeit über, vom specif. Gewicht 1,92, welche an der Luft stark raucht. Sie siedet bei 118°; die Dampfdichte beträgt 77,7 (H = 1), entsprechend der Molecularformel $CrO_2Cl_2 = 155$. Das Chromylchlorid wirkt stark oxydirend. Mit Wasser zersetzt es sich nach der Gleichung:

$$CrO_2Cl_2 + H_2O = CrO_3 + 2HCl.$$

Erwärmt man Kaliumdichromat mit concentrirter Salzsäure, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung das Salz $CrO_2\left\{\begin{matrix}Cl\\OK\end{matrix}\right.$, welches Chlorchromsaures Kalium genannt wird. Auf 100° erhitzt, scheidet es Chlor aus; durch Wasser wird es in Chlorkalium und Chromtrioxyd zerlegt.

Die Chromverbindungen können leicht nach ihrer Färbung erkannt werden. Sehr charakteristisch für die Chromsäure ist folgende Reaction. Fügt man zu der Lösung von Chromtrioxyd oder zu der angesäuerten Lösung der Chromate etwas Wasserstoffhyperoxyd, so färbt sich die rothe Lösung dunkelblau. Die Natur des die blaue Färbung bedingenden Körpers ist noch unbekannt; gewöhnlich nimmt man an, dass derselbe eine höhere Sauerstoffverbindung des Chroms darstellt. Schüttelt man die blaue Lösung mit Aether, so entzieht letzterer der Lösung den blauen Körper und färbt sich schön blau. Die aetherische Lösung ist etwas beständiger als die wässerige; beide entfärben sich allmählig unter Sauerstoffausscheidung.

Molybdän.

$Mo = 96.$

Das Molybdän findet sich in der Natur ziemlich selten, hauptsächlich als Molybdänglanz (Schwefelmolybdän MoS_2) und als Gelbbleierz (molybdänsaures Blei MoO_4Pb). Das freie Molybdän wird durch Glühen des Chlorides oder der Oxyde im Wasserstoffstrom erhalten, als ein silberweisses Metall vom specif. Gewicht 8,6. Es ist sehr hart und schmilzt höher als Platin. An der Luft geglüht, oxydirt es sich zu Molybdäntrioxyd. In concentrirter Schwefelsäure und in Salpetersäure ist es löslich.

Das Molybdän bildet mehrere Chlorverbindungen und Oxychloride: $MoCl_2$, Mo_2Cl_6, $MoCl_5$(?), $MoOCl_4$, MoO_2Cl_2, welche indessen nur ungenügend untersucht sind. Das *Molybdänpentachlorid* $MoCl_5$ (vielleicht ein Gemenge von $MoCl_4$ und $MoCl_6$), durch Erhitzen von Molydän oder von MoS_2 im Chlorstrom erhalten, bildet eine metallglänzende, dunkelgrüne krystallinische Masse, die bei 194⁰ schmilzt und bei 268⁰ destillirt (Debray). Es raucht an der Luft, zerfliesst allmählig und ist in Wasser leicht löslich. In einem Strome Kohlendioxyd geglüht, verwandelt es sich in Mo_2Cl_6 und $MoCl_2$.

Die Oxychloride $MoOCl_4$ und MoO_2Cl_2 entstehen beim Glühen eines Gemenges von MoO_3 und Kohle im Chlorstrom.

Molybdäntrioxyd MoO_3, Molybdänsäureanhydrid, wird durch Rösten von metallischem Molybdän oder von Schwefelmolybdän an der Luft erhalten und bildet eine weisse, amorphe Masse, die beim Erhitzen sich gelb färbt, in der Rothgluth schmilzt und dann sublimirt. In Wasser und Säuren ist es unlöslich; es löst sich aber leicht in den Alkalien und in Ammoniak. Schmilzt man das Anhydrid mit den Hydroxyden oder den Carbonaten der Alkalimetalle, so erhält man Salze, die sich theils von der normalen Säure MoO_4H_2, theils von *Polysäuren*, die den Polychromsäuren entsprechen, ableiten:

MoO_4K_2 $Mo_2O_7K_2$ $Mo_3O_{10}K_2$ $Mo_4O_{13}Na_2$ $Mo_7O_{24}K_6$ etc.

Das *Ammoniumsalz* $MoO_4(NH_4)_2$ wird durch Auflösen des Anhydrides in concentrirter Ammoniaklösung erhalten, und dient im Laboratorium als Reagenz auf Phosphorsäure. Es scheidet sich in Krystallen aus, wenn man der Lösung Alkohol zufügt; beim Verdampfen der Lösung krystallisirt dagegen das Salz $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4H_2O$. Beim Erhitzen zersetzen sich beide Salze unter Rücklassung von Molybdänsäureanhydrid.

Fügt man zu der concentrirten Lösung eines molybdänsauren Salzes Salzsäure, so scheidet sich *Molybdänsäure* MoO_4H_2 als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der sich in überschüssiger Salzsäure leicht löst. Fügt man zu dieser Lösung Zink, so färbt sie sich in Folge der Bildung niederer Oxyde (wie $Mo_3O_7 = 2MoO_3.MoO$) erst blau und dann grün.

Zu ähnlichen Polysäuren vermag die Molybdänsäure ebenfalls mit Phosphorsäure und Arsensäure zusammenzutreten, z. B. $10MoO_3.PO_4H_3$. Diese complicirten *Phosphormolybdänsäuren* charakterisiren sich dadurch, dass sie mit den Metallen der Kaliumgruppe, mit Ammoniak und mit organischen Basen in verdünnten Säuren unlösliche Salze bilden. Fügt man zu der salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdänat eine phosphorsäure- (oder arsensäure-)haltige Lösung, so erhält man einen gelben, kry-

stallinischen Niederschlag des Ammoniumsalzes $10MoO_3.PO_4(NH_4)_3 + 1^1/_2H_2O$. Es dient diese Reaction zur Auffindung und Abscheidung der Phosphorsäure.

Molybdäntrisulfid MoS_3 wird aus angesäuerten Lösungen der Molybdänsalze durch Schwefelwasserstoff als brauner Niederschlag gefällt. Es löst sich in den Schwefelalkalien zu Sulfosalzen. Bei Luftabschluss geglüht, verwandelt es sich in schwarzes Molybdändisulfid MoS_2, das als Molybdänglanz natürlich vorkommt.

Wolfram.

W = 184.

Das Wolfram findet sich in der Natur in Gestalt wolframsaurer Salze: als Wolfram (wolframsaures Eisen WoO_4Fe), als Scheelit oder Tungstein (wolframsaures Calcium WoO_4Ca), als Scheelbleierz (wolframsaures Blei WoO_4Pb).

Das metallische Wolfram wird, ähnlich dem Molybdän, durch Glühen der Oxyde im Wasserstoffstrom erhalten. Es besitzt eine graugelbe Farbe, ist sehr hart und schwer schmelzbar; specif. Gewicht 16,6. Beim Glühen an der Luft wird es zu Wolframtrioxyd oxydirt.

Wolframhexachlorid $WoCl_6$ wird durch Glühen von metallischem Wolfram, oder eines Gemenges des Wolfram-Minerals mit Kohle im Chlorstrom erhalten, und bildet eine dunkelviolette, krystallinische Masse, die bei 275° schmilzt und bei 346° siedet. Durch Wasser wird es in Wolframsäure verwandelt. Im Wasserstoffstrom geglüht, bildet es die Chloride: WCl_5 und WCl_4; ersteres bildet schwarze Nadeln und siedet bei 275°. Die Oxychloride WO_2Cl_2 und $WOCl_4$ sind denen des Molybdäns ganz ähnlich.

Wolframsäure-anhydrid WO_3 wird aus der heissen Lösung der wolframsauren Salze durch Salpetersäure als gelber Niederschlag gefällt, der in Säuren unlöslich ist, in Kali- und Natronlauge aber sich leicht löst. Aus der kalten Lösung der Wolframate wird dagegen Wolframsäure $WO(OH)_4$ gefällt, die beim Stehen über Schwefelsäure in $WO_2(OH)_2$, bei 100° aber in eine Diwolframsäure $W_2O_7H_2 = W_2O_5(OH)_2$ übergeht.

Die Salze der Wolframsäure sind denen der Molybdänsäure ganz analog und leiten sich von der normalen Wolframsäure oder von Polysäuren ab. Das normale Natriumsalz $WO_4Na_2 + 2H_2O$ und das sog. metawolframsaure Natrium $W_4O_{13}Na_2 + 10H_2O$ finden in der Praxis Anwendung; die mit ihren Lösungen ge-

tränkten Zeuge fangen nicht Flamme, sondern verglimmen nur langsam.

Mit der Phosphorsäure und Arsensäure bildet die Wolframsäure Doppelsäuren, die den entsprechenden Molybdänverbindungen ganz ähnlich sind.

Das metallische Wolfram findet zur Bereitung von Wolframstahl Anwendung; eine geringe Menge Wolfram erhöht beträchtlich die Härte des Stahles.

Uran.

$U = 240.$

Das Uran kommt in der Natur hauptsächlich als Uranpecherz vor, einer Verbindung von Uranoxyd und Uranoxydul $UO_2.2UO_3 = U_3O_8$.

Das metallische Uran wird durch Erhitzen von Uranchlorür mit Natrium erhalten, ist von stahlgrauer Farbe und besitzt das specif. Gewicht 18,3. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Uranoxydoxydul.

Das Uran bildet zwei Reihen von Verbindungen. In der einen Reihe ist das Uran 4-werthig UX_4; diese Oxydul- oder Urano-Verbindungen sind wenig beständig und oxydiren sich leicht zu Verbindungen des 6-werthigen Urans. Das Uranoxydul ist basischer Natur und bildet Salze mit Säuren.

Die Verbindungen des 6-werthigen Urans heissen Oxydverbindungen. Das Oxyd UO_3 und das Hydroxyd $UO_2(OH)_2$ besitzen einen vorherrschend basischen Charakter, vermögen aber auch mit Basen Salze zu bilden, die Uranate heissen. In den mit Säuren gebildeten Salzen wie $UO_2(NO_3)_2$ und $UO_2.SO_4$ spielt die Gruppe UO_2 die Rolle eines Metalles; sie wird Uranyl genannt, ihre Salze heissen auch Uranylsalze.

Oxydulverbindungen des Urans.

Uranchlorür UCl_4 wird durch Erhitzen von metallischem Uran in Chlorgas oder von Uranoxydul in Chlorwasserstoff erhalten, und bildet metallglänzende, dunkelgrüne Octaëder. Es zerfliesst an der Luft und löst sich in Wasser mit Zischen; beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt Uranohydroxyd.

Uranoxydul UO_2 entsteht beim Glühen der anderen Oxyde in Wasserstoff und bildet ein schwarzes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft in Oxydoxydul $UO_2.2UO_3$ übergeht.

In Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure lösst sich Uranoxydul zu grün gefärbten Salzen. Uranosulfat $(SO_4)_2U + 8H_2O$

bildet grüne Krystalle. Die Alkalien fällen aus den Salzen Uranohydroxyd $U(OH)_4$ als braunes Pulver.

Verbindungen des sechswerthigen Urans.

Uranoxyd UO_3, oder Uranyloxyd $UO_2.O$, entsteht beim Erhitzen von Uranylnitrat auf 250° und bildet ein gelbes Pulver. Erwärmt man es mit Salpetersäure, so geht es in Uranylhydrat oder Uransäure $UO_2(OH)_2$ über, welche ebenfalls gelb gefärbt ist.

Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$ wird durch Auflösen des Oxyduls oder Oxyds, oder einfacher des Uranpecherzes, in Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt mit $6H_2O$ in grossen, grüngelben Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Fügt man zu der Lösung Schwefelsäure, so krystallisirt beim Verdunsten Uranylsulfat $UO_2SO_4 + 6H_2O$ in citronengelben Nadeln.

Fügt man zu den Lösungen der Uranylsalze Kali- oder Natronlauge, so erhält man gelbe Niederschläge der Uranate $U_2O_7K_2$ und $U_2O_7Na_2$, die in Säuren löslich sind. Das Natriumsalz heisst im Handel Urangelb und dient zum Gelbfärben von Glas (Uranglas) und Porzellan.

Das sog. Uranoxydoxydul, welches das Uranpecherz bildet und durch Glühen der anderen Oxyde an der Luft erhalten wird, ist als Uranat des Uranoxyduls aufzufassen $2UO_3.UrO_2 = (UrO_2.O_2)_2\overset{IV}{Ur}$.

Viele Uransalze zeigen eine prachtvolle Fluorescenz. Das Uranoxyd färbt Glasflüsse schön grünlich-gelb (Uranglas). Das Uranoxydul UO_2 färbt Glasflüsse und Porzellan schön schwarz.

Mangan.

Mn = 55.

Der Grösse seines Atomgewichtes nach steht das Mangan in einer ähnlichen Beziehung zu den Elementen der Chlorgruppe, wie das Chrom zu den Elementen der Schwefelgruppe. Die hieraus folgende Beziehung des Mangans zum Chlor äussert sich deutlich in seiner höchsten Verbindungsstufe. Das Uebermangansäureanhydrid Mn_2O_7 und die Uebermangansäure MnO_4H sind ganz analog dem Cl_2O_7 (oder J_2O_7) und ClO_4H. Die Salze der Uebermangansäure und der Ueberchlorsäure sind einander sehr ähnlich und grösstentheils

isomorph. In diesen Verbindungen erscheint das Mangan, gleich den Halogenen in ihrer höchsten Verbindungsstufe, siebenwerthig. Hierauf beschränkt sich indessen die Aehnlichkeit des Mangans mit den Halogenen. In seinen übrigen Verbindungen zeigt das Mangan grosse Aehnlichkeit mit den in derselben Horizontalreihe des periodischen Systems stehenden Elementen, namentlich mit dem Chrom und Eisen (vgl. Seite 355). Gleich diesen beiden Elementen bildet es drei Reihen von Verbindungen:

1) In den Oxydulverbindungen MnX_2 ist das Mangan zweiwerthig. Die Mangansalze sind beständiger als die übrigen und bilden die gewöhnlichsten Salze des Mangans. Sie sind sehr ähnlich und meistens isomorph mit den Oxydulsalzen des Eisens und Chroms und den Salzen der Metalle der Magnesiumgruppe.

2) Die Oxydverbindungen des Mangans Mn_2X_6 sind den Oxydverbindungen des Eisens, Chroms und Aluminiums sehr ähnlich und isomorph; indessen sind sie weniger beständig und werden leicht zu Manganoxydulsalzen reducirt. Ihre Constitution wird wie beim Chrom und Eisen aus der Vierwerthigkeit des Mangans abgeleitet (vgl. Seite 356).

3) Die Verbindungen der Mangansäure endlich $MnO_4H_2 = MnO_2(OH)_2$, in denen das Mangan sechswerthig erscheint, sind den Verbindungen der Eisensäure (FeO_4H_2) und Chromsäure (CrO_4H_2), mithin auch denen der Schwefelsäure (SO_4H_2), ganz analog.

Wir sehen mithin deutlich am Mangan, wie die Aehnlichkeiten der Elemente in ihren Verbindungen durch die Verbindungsstufen (die Werthigkeit) bedingt werden (vgl. S. 356). In der Oxydulstufe besitzt das Mangan, gleich den Elementen der Magnesiumgruppe, einen ziemlich starken basischen Charakter, der in der Oxydstufe sich schon bedeutend abschwächt. Das sechswerthige Mangan zeigt schon einen metalloiden, säurebildenden Charakter und nähert sich in der Mangansäure dem Schwefel. Bei noch weiterer Addition von Sauerstoff endlich erlangt das Mangan (in der Uebermangansäure) den stark metalloiden Charakter der Halogene. Ein ähnliches Verhalten zeigen, wie wir gesehen, viele andere Metalle und namentlich das Chrom und das Eisen.

Umgekehrt erlangen durch Anaddition von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffgruppen (CH_3, C_2H_5) die Metalloide und die schwach basischen Metalle einen stark basischen, alkalischen Charakter. Die Gruppen NH_4 (Ammonium), $P(CH_3)_4$ (Tetramethylphosphonium), $S(C_2H_5)_3$ (Triaethylsulfin), $Sn(C_2H_5)_3$ (Zinntriaethyl) etc. sind metallischer Natur, indem ihre Hydroxyde $P(CH_3)_4.OH$, $S(C_2H_5)_3.OH$, $Sn(C_2H_5)_3.OH$ den Hydroxyden der Alkalimetalle (KOH, NaOH) ganz ähnlich sind.

Das Mangan ist in der Natur sehr verbreitet. In gediegenem Zustande findet es sich in Meteoriten. Seine wichtigsten Erze sind: Braunstein oder Pyrolusit (MnO_2), Hausmannit Mn_3O_4, Braunit Mn_2O_3, Manganit $Mn_2O_3.H_2O$ und der Manganspath CO_3Mn.

Das metallische Mangan wird durch Glühen der Oxyde mit Kohle erhalten. Es hat eine grauweisse Farbe, ist sehr hart und schwer schmelzbar; specif. Gewicht 7,2. An feuchter Luft oxydirt es sich leicht. Es zersetzt Wasser beim Kochen und bildet beim Auflösen in Säuren Manganoxydulsalze.

Oxydulverbindungen des Mangans.

Manganoxydul MnO entsteht beim Glühen von Mangancarbonat bei Ausschluss von Luft, und beim Erhitzen aller Oxyde des Mangans in Wasserstoff. Es bildet ein grünliches amorphes Pulver, das sich an der Luft leicht zu Mn_3O_4 oxydirt.

Manganhydroxyd $Mn(OH)_2$ wird aus den Lösungen der Oxydulsalze durch Alkalien als voluminöser, röthlich-weisser Niederschlag gefällt, der sich an der Luft zu Manganihydroxyd $Mn_2(OH)_6$ oxydirt.

Die Oxydulsalze des Mangans besitzen meistens eine blassröthliche Farbe und werden durch Auflösen von Mangan oder der Manganoxyde in Säuren erhalten.

Manganchlorür $MnCl_2$ krystallisirt mit $4H_2O$ in röthlichen Tafeln. Beim Austrocknen zersetzt es sich unter HCl-Ausscheidung. Das wasserfreie Manganchlorür wird durch Erhitzen des Doppelsalzes $MnCl_2.2NH_4Cl + H_2O$ (vgl. Chlor-

magnesium) oder durch Erhitzen der Manganoxyde in Chlorwasserstoff erhalten; es bildet eine krystallinische röthliche Masse, die an der Luft zerfliesst.

Manganosulfat SO_4Mn, schwefelsaures Manganoxydul, krystallisirt unter $+ 6^0$ mit $7H_2O$ (gleich dem Magnesium- und Ferrosulfat), bei gewöhnlicher Temperatur mit $5H_2O$ (ähnlich dem Cuprisulfat); das letzte Molekül Wasser entweicht erst bei 200^0. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet es Doppelsalze z. B. $SO_4Mn.SO_4K_2 + 6H_2O$.

Manganocarbonat CO_3Mn, kohlensaures Manganoxydul, findet sich in der Natur als Manganspath, und wird aus den Oxydulsalzen durch die Carbonate der Alkalien als weisses Pulver gefällt, das an der Luft durch Oxydation sich bräunt.

Mangansulfür MnS findet sich in der Natur als Manganblende und wird aus den Mangansalzen durch Schwefelalkalien als blassröthlicher Niederschlag gefällt, der sich an der Luft bräunt.

Oxydverbindungen des Mangans.

Manganoxyd Mn_2O_3, Mangansesquioxyd, wird durch Glühen der Sauerstoffverbindungen des Mangans in Sauerstoffgas erhalten und bildet ein schwarzes Pulver.

Manganihydroxyd $Mn_2(OH)_6$ wird aus den Oxydsalzen durch Ammoniak als schwarzbraunes Pulver gefällt. Mit Salzsäure erwärmt, bilden das Oxyd und das Hydroxyd Manganchlorür unter Entwickelung von Chlor:

$$Mn_2O_3 + 6HCl = 2MnCl_2 + 3H_2O + Cl_2.$$

Manganoxydoxydul $Mn_3O_4 = Mn_2O_3.MnO$ findet sich als Hausmannit in dunkelbraunen quadratischen Octaëdern krystallisirt und entsteht beim Glühen aller Oxyde an der Luft; es ist mit dem Magneteisenstein Fe_3O_4 isomorph. Mit Salzsäure reagirt es nach der Gleichung:

$$Mn_3O_4 + 8HCl = 3MnCl_2 + 4H_2O + Cl_2.$$

Das Manganoxyd ist nur eine sehr schwache Base; seine Salze sind sehr unbeständig und gehen durch Ausscheidung von Sauerstoff leicht in Oxydulsalze über.

Manganisulfat $(SO_4)_3Mn_2$, schwefelsaures Manganoxyd, wird als dunkelgrünes Pulver erhalten, wenn man Manganhyperoxydhydrat mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst. Es zerfliesst an der Luft und löst sich in kaltem Wasser mit dunkelrother Farbe. Mit Kalium- und Ammoniumsulfat bildet es Alaune z. B. $(SO_4)_3Mn_2.SO_4K_2 + 24H_2O$.

Beim Erwärmen der Lösung zersetzen sich beide Salze unter Sauerstoffausscheidung.

Mangandioxyd MnO_2, gew. **Manganhyperoxyd** genannt, findet sich als Braunstein oder Pyrolusit in dunkelgrauen strahligen Massen oder in fast schwarzen rhombischen Prismen, die Metallglanz besitzen. Beim schwachen Glühen verwandelt es sich in Oxyd, bei starkem Glühen in Oxydoxydul:

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + 2O.$$

Es dient daher zur Gewinnung von Sauerstoff. Mit Salzsäure erwärmt, entwickelt es Chlor:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Künstlich erhält man das Mangandioxyd in Form von Hydraten, $MnO_2.H_2O$, $MnO_2.2H_2O$, wenn man zu der Lösung eines Mangansalzes unterchlorigsaure Salze hinzufügt, oder wenn man durch die mit Natriumcarbonat versetzte Lösung Chlorgas leitet. In kalter Salzsäure löst sich das gefällte Mangandioxyd ohne Chlorentwickelung auf, indem sich wahrscheinlich $MnCl_4$ bildet, das dann beim Erwärmen sich in $MnCl_2$ und Cl_2 zersetzt. Es spricht dies Verhalten dafür, dass das Mangan im Dioxyd vierwerthig ist.

Verbindungen der Mangansäure und Uebermangansäure.

Glüht man Sauerstoffverbindungen des Mangans mit Kaliumhydroxyd an der Luft, oder besser mit oxydirenden Substanzen, wie Salpeter oder Kaliumhyperchlorat, so erhält man eine dunkelgraue amorphe Masse, die sich in kaltem Wasser mit dunkelgrüner Farbe löst. Beim Verdunsten dieser Lö-

sung unter der Luftpumpe krystallisiren dunkelgrüne metallglänzende rhombische Prismen von **Kaliummanganat** MnO_4K_2 (mangansaures Kalium), die mit Kaliumsulfat und Kaliumchromat isomorph sind. In Kali- oder Natronlauge löst sich das Kaliummanganat unverändert auf; durch Wasser aber wird es zersetzt, indem sich braunes Mangandioxydhydrat ausscheidet und die grüne Lösung des Manganates in eine dunkelrothe Lösung von Kaliumpermanganat MnO_4K übergeht:

$$3MnO_4K_2 + 3H_2O = 2MnO_4K + MnO_2.H_2O + 4KOH.$$

Eine ähnliche Umwandlung des grünen Manganates in das rothe Permanganat findet noch rascher bei der Einwirkung von Säuren statt:

$$3MnO_4K_2 + 4NO_3H = 2MnO_4K + MnO_2 + 4NO_3K + 2H_2O.$$

Wegen dieses leichten Farbenwechsels ist die Lösung des Manganates mineralisches Chamäleon genannt worden.

Kaliumpermanganat MnO_4K, übermangansaures Kalium, wird am besten in der Art erhalten, dass man durch die Lösung des Manganates so lange Kohlendioxyd leitet, bis die grüne Färbung in eine rothe übergegangen ist. Beim Concentriren der Lösung krystallisirt es in dunkelrothen, rhombischen Prismen, die mit Kaliumperchlorat ClO_4K isomorph sind. Es löst sich in 12 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur.

Die Lösung des Kaliumpermanganates wirkt stark oxydirend, indem sie niedere Oxydverbindungen in höhere überführt; hierbei wird das Permanganat zu farblosem Manganoxydulsalz reducirt. Fügt man zu einer angesäuerten Lösung eines Eisenoxydulsalzes Kaliumpermanganatlösung, so wird letztere entfärbt und es entsteht eine schwach gelbe Lösung von Eisenoxyd- und Manganoxydulsalz:

$$2MnO_4K + 10SO_4Fe + 8SO_4H_2 = 2SO_4Mn + 5(SO_4)_3Fe_2 + 8H_2O + SO_4K_2.$$

Aehnlich oxydirt und zerstört das Permanganat viele organische Substanzen und kann daher die Lösung nicht durch Papier filtrirt werden; die Lösung dient auch als Desinfectionsmittel.

Die übrigen Salze der Uebermangansäure sind ebenfalls den überchlorsauren Salzen ähnlich und isomorph. Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nur schwierig.

Fügt man zu trockenem Kaliumpermanganat stark abgekühlte Schwefelsäure, so scheidet sich **Manganheptoxyd** Mn_2O_7, Uebermangansäureanhydrid, als eine ölige, dunkelgefärbte Flüssigkeit aus. Bei vorsichtigem Erwärmen verwandelt sie sich in dunkelviolette Dämpfe, die bei raschem Erhitzen explodiren. Das Manganheptoxyd wirkt heftig oxydirend; Papier, Alkohol und andere organische Stoffe entzünden sich bei der Berührung.

Von allen bekannten Elementen erübrigt noch die Betrachtung der in der Colonne VIII des periodischen Systems stehenden Elemente. Dieselben sondern sich in folgende drei Gruppen, deren Glieder nahe übereinstimmende Atomgewichte und specifische Gewichte besitzen:

Fe = 56	Co = 59	Ni = 59
Ru = 104	Rh = 104	Pd = 106
Os = 196	Ir = 197	Pt = 198*)

Das specifische Gewicht der Metalle der Eisengruppe (Fe, Co, Ni) beträgt 7,8—8,6; dasjenige der Palladiumgruppe (Ru, Rh, Pd) 11,8—12,1; das der Platingruppe (Os, Ir, Pt) 21,1—22,7.

Sowohl der Grösse ihrer Atomgewichte, wie auch ihrem ganzen chemischen Charakter nach bilden die Elemente dieser drei Gruppen einen Uebergang von den metallischen Elementen der Colonnen VI und VII zu den weniger ba-

*) Wie schon Seite 240 erwähnt, haben die Glieder der Platingruppe eine Umstellung erlitten. Durch den Versuch sind für dieselben folgende Atomgewichte gefunden worden: Os = 199, Ir = 198, Pt = 197,4. Da aber das Osmium seinem chemischen Verhalten nach durchaus in einer ähnlichen Beziehung zu Ir und Pt steht, wie Ru zu Rh und Pd, und Fe zu Co und Ni, so ist es äusserst wahrscheinlich, dass das Atomgewicht des Osmiums nicht richtig bestimmt ist und etwas kleiner ist als 199.

sischen Metallen der Colonnen I und II (vgl. das periodische System der Elemente). Wir sahen, dass die Metalle der VI. Colonne (Cr, Mo, W) und das Mangan in ihrer höchsten Verbindungsstufe einen metalloiden, säurebildenden Charakter besitzen. Dieser metalloide Charakter äussert sich auch in den ersten Gliedern der 3 zu betrachtenden Gruppen: im Eisen (FeO_4K_2), Ruthenium (RuO_4K_2) und Osmium (OsO_4K_2). Derselbe verschwindet in den folgenden Gliedern Co, Rh, Ir und Ni, Pd, Pt, welche sich durch das Kupfer ($Cu = 60$), Silber ($Ag = 108$) und Gold ($Au = 197$) an die Metalle der Colonne II anschliessen. Dieser allmählige Uebergang äussert sich in dem ganzen physikalischen und chemischen Verhalten dieser Elemente.

Metalle der Eisengruppe.

Die zu dieser Gruppe gehörenden Metalle: *Eisen*, *Kobalt* und *Nickel* bilden einen stufenweisen Uebergang vom Mangan zum Kupfer. Sie charakterisiren sich vor allen anderen Elementen durch ihre magnetischen Eigenschaften.

Das Eisen bildet drei Reihen von Verbindungen nach den Formen: FeO_3, Fe_2O_3 und FeO. In der höchsten Verbindungsstufe besitzt das Eisen einen säurebildenden Charakter, und sind die Verbindungen der *Eisensäure* (FeO_4H_2) durchaus denen der Chromsäure und Mangansäure ähnlich; sie sind indessen weniger beständig als letztere. Kobalt und Nickel bilden keine entsprechenden Verbindungen.

Die *Oxydverbindungen* des Eisens Fe_2X_6, welche die sechswerthige Gruppe $\overset{VI}{Fe_2}$ enthalten (vgl. S. 356), sind den Oxydverbindungen von Aluminium, Chrom und Mangan sehr ähnlich und meistens isomorph. Dieselben zeichnen sich unter den Eisenverbindungen durch ihre relative Beständigkeit aus. Die Oxydverbindungen des Kobalts sind weit weniger beständig und es sind nur wenige Doppelsalze dieser Form bekannt, während das Nickel keine Oxydsalze bildet.

Drittens bilden Eisen, Kobalt und Nickel noch *Oxydulverbindungen* (FeX_2, CoX_2, NiX_2), in welchen sie zwei-

werthig erscheinen. Dieselben sind den Verbindungen von Chrom, Mangan und Kupfer gleicher Form (vgl. S. 328 u. 356) und denen der Magnesiummetalle sehr ähnlich. Die Oxydulverbindungen des Eisens sind weniger beständig, als die Oxydverbindungen, in welche sie durch Oxydation leicht übergehen. Die Oxydulverbindungen von Cobalt und Nickel sind sehr beständig, und nähern sich hierin diese Metalle dem Kupfer und Zink.

Eisen.

Fe = 56.

Dieses für die Praxis wichtigste Metall ist in der Natur sehr verbreitet. In gediegenem Zustande findet es sich auf der Erdoberfläche fast nur in den Meteorsteinen; dagegen kommt es in grossen Mengen auf andern Weltkörpern vor, welche (wie die Sonne) von einer Wasserstoffatmosphäre umgeben sind.

Zu den wichtigsten Eisenerzen gehören: Magneteisenstein (Fe_3O_4), Eisenglanz oder Rotheisenstein (Fe_2O_3), Brauneisenstein und Raseneisenstein (Hydrate des Eisenoxyds), Spatheisenstein (CO_3Fe). Diese sauerstoffhaltigen Erze dienen als ausschliessliches Material zur Eisengewinnung; die schwefelhaltigen Erze, wie Schwefelkies FeS_2, sind hierzu nicht geeignet.

Man unterscheidet in der Praxis drei Hauptarten des Eisens: das Gusseisen, den Stahl und das Schmiede- oder Stabeisen, welche sich chemisch hauptsächlich durch ihren verschiedenen Kohlenstoffgehalt unterscheiden.

Das Gusseisen enthält 3—6% Kohlenstoff, welcher theils chemisch gebunden, theils mechanisch in Form von Graphit beigemengt ist. Beim raschen Abkühlen von geschmolzenem Gusseisen entsteht das sog. weisse Roheisen, in welchem der grösste Theil des Kohlenstoffs mit dem Eisen chemisch verbunden ist. Es besitzt eine weissliche Farbe, zeigt im Bruch eine grobkörnig krystallinische Structur und ist sehr hart und brüchig. Sein specif. Gewicht beträgt

7,5—7,7. Manganhaltiges Gusseisen besitzt eine grossblättrige Structur und wird Spiegeleisen genannt. Beim langsamen Abkühlen von geschmolzenem Gusseisen scheidet sich der grössere Theil des Kohlenstoffs im Innern in Form kleiner Graphitblättchen aus. Das so gebildete graue Gusseisen besitzt eine mehr dunkle, graue Farbe, ist weniger hart und brüchig und dient daher zu Gusswaaren, während das weisse Gusseisen zur Stahl- und Stabeisenbereitung dient. Beide Arten von Gusseisen können ihrer Sprödigkeit wegen nicht geschmiedet oder geschweisst werden.

Der Stahl enthält 0,9—2,0% Kohlenstoff, welcher ganz mit dem Eisen chemisch gebunden ist. Er besitzt die stahlgraue Farbe und eine feinkörnige Structur; sein specif. Gewicht beträgt 7,6—7,8. Er ist etwas schwerer schmelzbar als Gusseisen, aber leichter als Schmiedeeisen. Lässt man glühenden Stahl rasch abkühlen (Ablöschen des Stahls), so wird er sehr hart und spröde. Der langsam erkaltete Stahl dagegen ist weich und geschmeidig und lässt sich schmieden und schweissen.

Das Schmiedeeisen enthält am wenigsten Kohlenstoff, 0,2—0,6 %. Es besitzt eine hellgraue Farbe, hat das specif. Gewicht 7,7, ist ziemlich weich und zähe und lässt sich in der Rothgluth leicht schmieden, walzen und schweissen. Das gewalzte Eisen besitzt ein strahliges Gefüge, während das geschmiedete feinkörnig ist; das erstere ist fester und zäher. Das Schmiedeeisen schmilzt erst bei heller Weissglühhitze (1500°) während Gusseisen und Stahl gegen 1200° schmelzen.

Metallurgie des Eisens. Die Abscheidung des Eisens aus seinen sauerstoffhaltigen Erzen beruht auf der Reduction derselben durch Kohle bei Glühhitze. Nach dem ältesten Verfahren wurden die Eisenerze mit Kohle gemengt in Windöfen geglüht; hierbei verbrennt durch die überschüssige Luft der grösste Theil des Kohlenstoffs und man erhält direct kohlenstoffarmes Eisen — Schmiedeeisen, als eine schwammige Masse, welche dann unter dem Hammer zusammengeschweisst wird. Seit dem Anfange des vorigen Jahrhunderts kam dann das jetzt gebräuchliche Verfahren in Anwendung, nach welchem zuerst aus den Eisenerzen Gusseisen ausgeschmolzen wird, welches dann in Stahl oder Schmiedeeisen verwandelt wird. Das Ausschmelzen der Eisenerze geschieht

in grossen, gemauerten Hohöfen, welche einen ununterbrochenen Betrieb gestatten. Dieselben werden durch die obere Oeffnung (die Gicht) mit abwechselnden Schichten von Kohle, zerkleinerten Eisenerzen und Kiesel- und Kalk-haltigen Zuschlägen beschickt, welche letztere das Zusammenschmelzen des reducirten Eisens befördern. Die zum Process nöthige Luft wird vermittelst eines Gebläses in den untern verengten Theil des Hohofens eingeblasen. Durch Verbrennen der Kohle entsteht Kohlenoxyd, welches die Eisenoxyde zu Eisen reducirt:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2.$$

Das reducirte Eisen kommt beim Heruntersinken im Hohofen mit Kohle in Berührung, nimmt Kohlenstoff auf und bildet Gusseisen, welches beim weiteren Herabsinken schmilzt und in den Herd des Hohofens herabfliesst. Die erdigen Beimengungen der Eisenerze verbinden sich mit den Zuschlägen zu leicht schmelzbarer Schlacke, welche das geschmolzene Gusseisen umhüllt und vor weiterer Oxydation schützt.

Um das so gewonnene Gusseisen in Stahl oder Schmiedeeisen überzuführen, muss man demselben Kohlenstoff entziehen. Zur Darstellung von Schmiedeeisen wird das Gusseisen in offenen Herden (Frischprocess) oder in Flammöfen bei Luftzutritt geschmolzen und die Masse vielfach durchgerührt, bis sie teigartig geworden ist (Puddlingsprocess). Hierbei verbrennt fast aller Kohlenstoff zu Kohlenoxyd und werden die andern, in geringer Menge im Gusseisen enthaltenen Beimengungen, wie Silicium, Schwefel und Phosphor, oxydirt. Die erhaltene Masse von Schmiedeeisen (die Luppe) wird dann durch Walzen oder unter dem Eisenhammer verarbeitet (Stabeisen).

Der Stahl wurde früher ausschliesslich aus dem Schmiedeeisen (nicht aus dem Gusseisen) durch Cementirung dargestellt. Man erhitzt Eisenstäbe mit Kohlenpulver längere Zeit bei der Rothglühhitze, wobei das Eisen von der Oberfläche aus Kohlenstoff aufnimmt. Die Stäbe werden dann umgeschmiedet, auf's Neue mit Kohlenpulver erhitzt und der Process mehrere Mal wiederholt, bis die ganze Masse möglichst gleichartig geworden ist (Cementstahl). Gleichförmiger erhält man den Stahl durch Schmelzen in Tiegeln (Gussstahl).

Gegenwärtig wird der Stahl grösstentheils direct aus dem Gusseisen dargestellt nach dem von Bessemer im Anfang der fünfziger Jahre erfundenen Verfahren. Dasselbe besteht darin, dass in geschmolzenes Gusseisen Luft unter starkem Druck eingeblasen wird, bis die nöthige Menge Kohlenstoff verbrannt ist — Bessemerstahl.

Das gewöhnlich vorkommende Eisen, selbst der reinste Eisendraht, enthält stets fremde Beimengungen, hauptsächlich Kohlenstoff und in sehr geringer Menge Silicium, Schwefel, Phosphor und Stickstoff. Beim Auflösen kohlenstoffhaltigen Eisens in Salzsäure verbindet sich der chemisch gebundene Kohlenstoff mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen, während die mechanisch beigemengten Graphitblättchen grösstentheils zurückbleiben.

Um chemisch reines Eisen zu erhalten, erhitzt man reines Eisenoxyd oder das oxalsaure Salz im Wasserstoffstrom:

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O,$$

wobei das Eisen als feines, schwarzes Pulver zurückbleibt. Falls die Reduction unter der Rothgluth stattfand, so erglüht das erhaltene Pulver an der Luft und verbrennt (pyrophorisches Eisen); das stark geglühte Pulver ist nicht entzündlich. Das durch galvanische Zersetzung von Eisensulfat gewonnene Eisen enthält etwas Wasserstoff.

Das chemisch reine Eisen besitzt eine graulich weisse Farbe, ist ziemlich weich und verändert sich nur langsam an der Luft. Sein specif. Gewicht beträgt 7,78. Es schmilzt in der Knallgasflamme (über 1500°). Das gewöhnliche Eisen rostet schnell in feuchter Luft, indem es sich mit einer Schicht von Eisenoxydhydrat bedeckt. Beim Glühen an der Luft bedeckt es sich mit einer leicht sich ablösenden Schicht von Eisenoxydoxydul Fe_3O_4 (Hammerschlag). In Sauerstoff verbrennt es mit hellem Licht.

In Berührung mit einem Magneten wird das Eisen selbst zum Magneten; aber nur der Stahl behält den Magnetismus bei, während Gusseisen und Schmiedeeisen ihn nach Entfernung des Magneten schnell verlieren.

In der Rothglühhitze zersetzt Eisen Wasser unter Bildung von Eisenoxydoxydul und Entwicklung von Wasserstoff:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2.$$

In Salzsäure und Schwefelsäure löst sich das Eisen leicht, unter Freiwerden von Wasserstoff; letzterer besitzt einen eigenthümlichen Geruch, welcher von zugleich gebildeten Kohlenwasserstoffen herrührt. In Salpetersäure löst sich das Eisen unter Ausscheidung von Stickstoffoxyd. Taucht man

aber Eisen in concentrirte Salpetersäure und spült es dann mit Wasser ab, so löst es sich nicht mehr in Salpetersäure auf; diese, Passivität des Eisens genannte, Erscheinung beruht wahrscheinlich auf der oberflächlichen Bildung eines Eisenoxydes.

Die Oxydulverbindungen des Eisens werden Ferroverbindungen, die Oxydverbindungen Ferriverbindungen genannt.

Oxydulverbindungen des Eisens.

Die Oxydulsalze des Eisens entstehen beim Auflösen des Eisens in Säuren und können ebenfalls durch Reduction der Oxydsalze erhalten werden ($Fe_2Cl_6 + Zn = 2FeCl_2 + ZnCl_2$). In wasserhaltigem Zustande sind sie meist grünlich gefärbt; an der Luft oxydiren sie sich zu Oxydverbindungen ($2FeO + O = Fe_2O_3$).

Ferrochlorid $FeCl_2$, Eisenchlorür, krystallisirt aus der salzsauren Lösung mit $4H_2O$ in grünen, monoklinen Prismen, die an der Luft zerfliessen und sich oxydiren. Beim Austrocknen erleidet es eine theilweise Zersetzung. Das wasserfreie Salz erhält man durch Ueberleiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Eisen. Es bildet eine weisse Masse, die beim Erhitzen schmilzt und in der Rothgluth in weissen, sechsseitigen Blättchen sublimirt.

Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet das Eisenchlorür gut krystallisirende Doppelsalze, z.B. $FeCl_2.2KCl + 2H_2O$.

Ferrojodid FeJ_2, Eisenjodür, wird durch Erwärmen von Eisen mit Jod und Wasser erhalten und krystallisirt ebenfalls mit $4H_2O$.

Ferrooxyd FeO, Eisenoxydul, wird durch Reduction von Eisenoxyd durch Kohlenoxyd erhalten und bildet ein schwarzes Pulver, das sich beim Erwärmen leicht oxydirt. **Ferrohydroxyd** $Fe(OH)_2$, Eisenoxydulhydrat, wird aus den Lösungen der Oxydulsalze durch Alkalien als weisser Niederschlag gefällt, der an der Luft durch Oxydation sich zuerst grünlich,

dann rothbraun färbt. Es ist in Wasser etwas löslich und zeigt alkalische Reaction.

Ferrosulfat SO_4Fe, schwefelsaures Eisenoxydul, krystallisirt aus Wasser mit $7H_2O$ in grossen, grünlichen, monoklinen Prismen und wird gewöhnlich Eisenvitriol genannt. In trockener Luft verwittern die Krystalle etwas; in feuchter Luft bedecken sie sich durch Oxydation mit einer braunen Schicht von basischem Ferrisulfat. Bei 100° verlieren die Krystalle 6 Mol. Wasser und zerfallen in ein weisses Pulver; das letzte Molecül Wasser entweicht erst bei 300°. Es verhält sich daher das Ferrosulfat ganz wie die Sulfate der Metalle der Magnesiumgruppe. Gleich letzteren bildet es mit Kalium- und Ammoniumsulfat Doppelsalze, die mit $6H_2O$ krystallisiren, z. B. $SO_4Fe.SO_4K_2 + 6H_2O$. Diese Doppelsalze sind beständiger als das Ferrosulfat, verwittern nicht und oxydiren sich an der Luft nur sehr allmählig.

Das Eisensulfat wird durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure erhalten. In der Technik gewinnt man es auch aus dem Schwefelkies (FeS_2). Beim Rösten verliert dasselbe ein Atom Schwefel und geht in Eisensulfür (FeS) über, welches bei Gegenwart von Wasser Sauerstoff der Luft absorbirt und in Eisensulfat übergeht, das dann durch Wasser ausgelaugt wird.

Der Eisenvitriol hat eine ausgedehnte technische Anwendung; er dient unter Anderm zur Bereitung von Tinte und in der Färberei.

Beim Glühen zersetzt sich das Eisensulfat nach folgender Gleichung:

$$2SO_4Fe = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2.$$

Es beruht hierauf die Gewinnung der rauchenden Nordhäuser Schwefelsäure.

Ferrocarbonat CO_3Fe, kohlensaures Eisenoxydul, findet sich in der Natur als Spatheisenstein in gelblichen Rhomboëdern krystallisirt, welche mit Kalkspath und Zinkspath isomorph sind. Fügt man zu der Lösung der Ferrosalze Natriumcarbonat, so wird Eisencarbonat als weisser voluminöser Niederschlag gefällt, welcher sich an der Luft rasch zu Ferrihydrat oxydirt. Das Ferrocarbonat ist in

kohlensäurehaltigem Wasser etwas löslich und findet sich daher in vielen natürlichen Wässern.

Ferrophosphat $(PO_4)_2Fe_3 + 8H_2O$ findet sich in bläulichen Blättchen krystallisirt als Vivianit. Das aus den Oxydulsalzen durch Natriumphosphat gefällte Ferrophosphat bildet ein weisses, amorphes Pulver, das sich an der Luft oxydirt.

Ferrosulfid FeS, Eisensulfür, wird durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefel als dunkelgraue, metallglänzende Masse erhalten und dient im Laboratorium zur Darstellung von Schwefelwasserstoff. Befeuchtet man ein inniges Gemenge von Eisenfeile und Schwefelblumen mit Wasser, so findet die Vereinigung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Durch Schwefelalkalien wird aus den Ferrosalzen Ferrosulfid als schwarzer Niederschlag gefällt, der in feuchtem Zustande sich an der Luft zu Ferrosulfat oxydirt. Auch aus den Oxydsalzen wird durch Schwefelalkalien Eisensulfür gefällt, indem erstere zuerst reducirt werden:

$$Fe_2Cl_6 + 3(NH_4)_2S = 2FeS + 6NH_4Cl + S.$$

Oxydverbindungen des Eisen.

Ferrioxyd Fe_2O_3, Eisenoxyd oder Eisensesquioxyd, findet sich in der Natur in dunkelgrauen, metallglänzenden rhombischen Prismen krystallisirt als Eisenglanz; in dichten Massen bildet es den verbreiteten Rotheisenstein. Es entsteht beim Glühen der Sauerstoffverbindungen des Eisens an der Luft und wird im Grossen durch Glühen von Eisenvitriol erhalten. Es bildet dann ein dunkelrothes Pulver *(caput mortuum)*, welches als Anstrichfarbe und zum Poliren von Glas Anwendung findet.

Ferrihydroxyd $Fe_2(OH)_6$, Eisenoxydhydrat, wird aus den Lösungen der Ferrisalze durch die Alkalien als voluminöser, rothbrauner Niederschlag gefällt. Beim Kochen mit Wasser wird der Niederschlag dichter, scheidet Wasser aus und verwandelt sich in das Hydrat $Fe_2O(OH)_4$. Aus ähnlichen Anhydrohydroxyden bestehen viele verbreitete Eisenerze, wie Gelbeisenstein (Raseneisenstein) $Fe_2O(OH)_4$, Pyrosiderit $Fe_2O_2(OH)_2$, Brauneisenstein $Fe_4O_3(OH)_6$.

Das frisch gefällte Ferrihydroxyd löst sich in einer Lösung von Eisenchlorid oder Ferriacetat. Unterwirft man diese Lösung der Dialyse, so diffundirt das Eisensalz und es hinterbleibt eine reine, wässrige Lösung von Ferrihydroxyd. Aus dieser Lösung wird durch geringe Mengen der Alkalien und Säuren alles Ferrihydroxyd als Gallerte gefällt.

Ferroferrioxyd $Fe_3O_4 = Fe_2O_3.FeO$, Eisenoxydoxydul, findet sich in schwarzen regulären Octaëdern krystallisirt als Magneteisenstein, welcher in Schweden, Norwegen und am Ural in grossen Massen vorkommt. Künstlich erhält man es durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen. Der Magneteisenstein bildet den natürlichen Magneten.

Die Ferrisalze entstehen beim Auflösen von Ferrioxyd in Säuren und durch Oxydation der Oxydulsalze bei Gegenwart freier Säuren:

$$2SO_4Fe + SO_4H_2 + O = (SO_4)_3Fe_2 + H_2O.$$

Sie besitzen meist eine gelbbraune Farbe. Durch Reductionsmittel werden sie leicht in Oxydulsalze übergeführt, z. B.:

$$Fe_2Cl_6 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S.$$

Ferrichlorid Fe_2Cl_6, Eisenchlorid. In wässriger Lösung wird es am besten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Ferrochlorür erhalten:

$$2FeCl_2 + Cl_2 = Fe_2Cl_6.$$

Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt das Hydrat $Fe_2Cl_6 + 6H_2O$, als eine gelbe, krystallinische Masse, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist. Beim Erhitzen wird das Salz theilweise zersetzt; es entweicht Chlorwasserstoff und hinterbleibt ein Gemenge von Eisenoxyd und Eisenchlorid.

Wasserfreies Eisenchlorid wird durch Erwärmen von Eisen im Chlorstrom erhalten; es sublimirt in braungrünen, metallglänzenden, sechsseitigen Schuppen, welche an der Luft zerfliessen. Das specif. Gewicht der Dämpfe beträgt 162,5 (H = 1), entsprechend der Molecularformel $Fe_2Cl_6 = 325$.

Ferrisulfat $(SO_4)_3Fe_2$, schwefelsaures Eisenoxyd, wird durch Auflösen von Eisenoxyd in Schwefelsäure erhalten und hin-

terbleibt beim Verdampfen der Lösung als eine weisse Masse, die sich in Wasser allmählig mit rothbrauner Farbe löst. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet das Ferrisulfat Alaune (vgl. Seite 362); z. B.:

$$(SO_4)_3Fe_2.SO_4K_2 + 24H_2O$$

Eisenkaliumalaun.

Ferriphosphat $(PO_4)_2Fe_2$ wird aus den Ferrisalzen durch Natriumphosphat als weisser Niederschlag gefällt, der in Wasser und Essigsäure unlöslich ist.

Ferrisulfid. FeS_2, Zweifach-Schwefeleisen, kommt als Schwefelkies in gelben, metallglänzenden regulären Würfeln krystallisirt vor. Es dient zur Darstellung von Schwefelsäure und von Eisenvitriol. Auch künstlich kann das Ferrisulfid auf verschiedene Weise erhalten werden.

Verbindungen der Eisensäure.

Schmilzt man Eisenfeile mit Salpeter, oder leitet man Chlor durch Kalilauge, in welcher Ferrihydroxyd suspendirt ist, so bildet sich **Kaliumferrat** FeO_4K_2, eisensaures Kalium, das aus der alkalischen Lösung in dunkelrothen Prismen krystallisirt; die Krystalle sind mit denen von Kaliumchromat und Kaliumsulfat isomorph. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser; die dunkelrothe Lösung zersetzt sich aber bald unter Ausscheidung von Ferrihydroxyd und Sauerstoff. Die freie Eisensäure ist nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen ausgeschieden, sogleich zerfällt.

Cyanverbindungen des Eisens.

Das Eisen bildet mit der Cyangruppe (Seite 225) sehr charakteristische und für die Praxis wichtige Verbindungen. Fügt man zu der wässerigen Lösung der Ferro- oder Ferrisalze Cyankalium, so werden die Cyanide $Fe(CN)_2$ und $Fe_2(CN)_6$ als weisse Niederschläge gefällt, die sich an der Luft rasch sersetzen. In überschüssigem Cyankalium lösen sich dieselben

zu Doppelcyaniden $Fe(CN)_2.4KCN$ und $Fe_2(CN)_6.6KCN$. Fügt man zu diesen Doppelcyaniden Säuren, so werden aus ihnen die Wasserstoffverbindungen $FeCy_6H_4$ (= $FeCy_2.4HCy$) resp. $Fe_2Cy_{12}H_6$ (= $Fe_2Cy_6.6HCy$)*) ausgeschieden, welche (gleich den Halogenwasserstoffen) säureartiger Natur sind und durch Vertretung des Wasserstoffs durch Metalle Salze bilden. In diesen Salzen, wie auch in den freien Säuren, können weder das Eisen noch die Cyangruppe durch ihre gewöhnlichen Reagenzien nachgewiesen werden (das Eisen wird z. B. nicht durch Alkalien gefällt). Man nimmt daher in diesen Doppelcyaniden zusammengesetzte Gruppen besonderer Structur an, welche sich den Halogenen analog verhalten. Die in den Oxydulverbindungen enthaltene Gruppe $FeCy_6$ wird Ferrocyan, die in den Oxydverbindungen befindliche Gruppe Fe_2Cy_{12} — Ferricyan genannt. Die Ferrocyanverbindungen verhalten sich zu den Ferricyanverbindungen ganz wie die Oxydulverbindungen des Eisens zu den Oxydverbindungen: durch Oxydationsmittel werden erstere in letztere, durch Reductionsmittel dagegen letztere in erstere übergeführt:

$$2FeCy_6K_4 + Cl_2 = Fe_2Cy_{12}K_6 + 2KCl \text{ und}$$

$$Fe_2Cy_{12}K_6 + 2KOH + H_2 = 2FeCy_6K_4 + 2H_2O.$$

Aehnliche Doppelcyanide bilden ausser dem Eisen noch Kobalt, Mangan, Chrom und die Platinmetalle.

Ferrocyankalium $FeCy_6K_4$, gelbes Blutlaugensalz, bildet sich bei der Einwirkung von Cyankalium auf Eisenverbindungen oder auf freies Eisen (in letzterem Falle nimmt an der Reaction Sauerstoff der Luft oder aus dem Wasser Antheil). Im Grossen wird das Blutlaugensalz durch Glühen verkohlter, stickstoffhaltiger thierischer Substanzen (Blut, Hörner, Hufe, Lederabfälle etc.) mit Pottasche und Eisen dargestellt. Hierbei verbinden sich zuerst der Kohlenstoff und Stickstoff der organischen Substanzen mit dem Kalium der Pottasche zu Cyankalium, während der in den Substanzen enthaltene Schwefel mit dem Eisen Schwefeleisen

*) Die Cyangruppe CN wird gewöhnlich durch die Buchstaben Cy bezeichnet.

bildet (durch Alkohol kann der Schmelze Cyankalium entzogen werden). Behandelt man nun die Schmelze mit Wasser, so entsteht durch Wechselwirkung von Cyankalium und Schwefeleisen Ferrocyankalium, das durch Krystallisation gereinigt wird:

$$FeS + 6KCy = FeCy_6K_4 + K_2S.$$

Das gelbe Blutlaugensalz krystallisirt aus Wasser mit $3H_2O$ in grossen, gelben, quadratischen Prismen, die sich in 3 bis 4 Theilen Wassers lösen. Bei 100° verlieren die Krystalle alles Krystallwasser und zerfallen in ein weisses Pulver. In der Rothglühhitze zerfällt das Blutlaugensalz in Cyankalium, Stickstoff und Kohlenstoffeisen (FeC_2). Erwärmt man das Salz mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht die Hälfte des Cyans als Cyanwasserstoff. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es nach folgender Gleichung zersetzt:

$$Fe(CN)_6K_4 + 6SO_4H_2 + 6H_2O = SO_4Fe + 2SO_4K_2 + 3SO_4(NH_4)_2 + 6CO.$$

Fügt man zu der concentrirten Lösung von Ferrocyankalium starke Salzsäure, so scheidet sich **Ferrocyanwasserstoff** $FeCy_6H_4$ als weisses krystallinisches Pulver aus, das an der Luft rasch blau wird. Derselbe hat die Natur einer Säure. Seine Salze mit den Alkali- und Erdalkalimetallen sind in Wasser leicht löslich; das Natriumsalz krystallisirt nur schwierig. Die Salze der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich und werden durch doppelte Umsetzung erhalten. Fügt man zu der Lösung eines Eisenoxydsalzes Ferrocyankalium, so wird ein dunkelblauer Niederschlag $(FeCy_6)_3(Fe_2)_2$ gefällt, der Berlinerblau genannt wird:

$$3FeCy_6K_4 + 2Fe_2Cl_6 = (FeCy_6)_3(Fe_2)_2 + 12KCl.$$

Das Berlinerblau ist das Eisenoxydsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure; übergiesst man es mit Kali- oder Natronlauge, so wird es in Ferrocyankalium und Ferrihydroxyd zersetzt:

$$(FeCy_6)_3(\overset{VI}{Fe_2})_2 + 12KOH = 3FeCy_6K_4 + 2Fe_2(OH)_6.$$

In den Kupferoxydsalzen bringt Ferrocyankalium einen rothbraunen Niederschlag von $FeCy_6Cu_2$ hervor.

Durch Oxydationsmittel geht das Ferrocyankalium in **Ferricyankalium** oder rothes Blutlaugensalz $Fe_2Cy_{12}K_6$ über. Am bequemsten erreicht man die Ueberführung durch Einleiten von Chlor in die Lösung von gelbem Blutlaugensalz:

$$2FeCy_6K_4 + Cl_2 = Fe_2Cy_{12}K_6 + 2KCl.$$

Es wird hiebei die Ferrocyangruppe $FeCy_6$ in die Ferricyangruppe Fe_2Cy_{12} übergeführt.

Das rothe Blutlaugensalz krystallisirt aus Wasser in rothen rhombischen Prismen. Concentrirte Salzsäure fällt aus der Lösung **Ferricyanwasserstoff** $Fe_2Cy_{12}H_6$, der sich leicht zersetzt.

Fügt man zu der Lösung eines Eisenoxydulsalzes Ferricyankalium, so wird ein dunkelblauer Niederschlag gefällt. $Fe_2Cy_{12}Fe_3$, der dem Berlinerblau sehr ähnlich ist und Turnbull's Blau genannt wird:

$$Fe_2Cy_{12}K_6 + 3SO_4\overset{II}{Fe} = Fe_2Cy_{12}Fe_3 + 3SO_4K_2.$$

Das Turnbull's Blau ist das Eisenoxydulsalz des Ferricyanwasserstoffs; durch Einwirkung der Alkalien wird es wieder in Ferricyankalium und Ferrohydroxyd zerlegt:

$$Fe_2Cy_{12}Fe_3 + 6KHO = Fe_2Cy_{12}K_6 + 3Fe(OH)_2.$$

In den Eisenoxydsalzen bringt Ferricyankalium keinen Niederschlag hervor. Das Ferrocyankalium dagegen giebt mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau, während es aus Eisenoxydulsalzen einen bläulich weissen Niederschlag fällt.

Durch diese Reactionen können die Oxydsalze des Eisens leicht von den Oxydulsalzen unterschieden werden. Rhodankalium (eine in der organischen Chemie zu betrachtende Verbindung CNSK) bringt in den Eisenoxydsalzen eine dunkelrothe Färbung hervor, während die Oxydulsalze nicht verändert werden.

Kobalt.

$Co = 59.$

Das Kobalt findet sich in der Natur hauptsächlich als Speiskobalt ($CoAs_2$) und als Glanzkobalt $CoS_2.CoAs_2$.

Das metallische Kobalt wird durch Glühen von Kobaltoxydul mit Kohle oder im Wasserstoffstrom erhalten. Es besitzt eine röthlichweisse Farbe und starken Glanz, ist sehr zähe und schwer schmelzbar; sein specif. Gewicht beträgt 8,9. Es wird vom Magneten angezogen, aber etwas schwächer als das Eisen. An der Luft und durch Wasser wird das Kobalt nicht verändert. Durch Salzsäure und Schwefelsäure wird es nur schwierig angegriffen; Salpetersäure löst es leicht zu Kobaltonitrat.

Das Kobalt bildet vorherrschend Verbindungen der Form CoX_2, welche Oxydulverbindungen genannt werden. Dieselben sind sehr beständig und mit den Eisenoxydulverbindungen meist isomorph. Die wasserhaltigen Oxydulsalze sind röthlich gefärbt, die wasserfreien dagegen blau.

Oxydulverbindungen des Kobalts.

Kobaltchlorür $CoCl_2$ durch Auflösen von Kobaltoxydul in Salzsäure erhalten, krystallisirt mit $6H_2O$ in rothen, monoklinen Prismen. Beim Erwärmen verliert das wasserhaltige Salz Wasser und geht in blaues, wasserfreies Salz über. Schreibt man mit der Lösung des Salzes auf Papier, so sind die blass-röthlichen Schriftzüge fast unsichtbar, beim Erwärmen aber treten sie deutlich blau hervor (sympathetische Tinte).

Kobaltohydroxyd $Co(OH)_2$ wird durch Alkalien aus der heissen Lösung der Oxydulsalze als röthlicher Niederschlag gefällt, der an der Luft durch Oxydation sich braun färbt; aus kalten Lösungen werden basische Salze gefällt. Bei Luftabschluss erhitzt, geht das Hydroxyd in grünes Kobaltoxydul CoO über.

Kobaltosulfat $SO_4Co + 7H_2O$ krystallisirt in dunkelrothen monoklinen Prismen; aus einer erwärmten Lösung scheidet sich das Hydrat $SO_4Co + 6H_2O$ aus. Es ist mit Ferrosulfat isomorph und bildet mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze.

Kobaltonitrat $(NO_3)_2Co + 6H_2O$ bildet rothe, an der Luft zerfliessliche Prismen.

Kobaltsulfür CoS wird durch Schwefelalkalien aus den neutralen Lösungen der Kobaltsalze als schwarzer Niederschlag gefällt, der durch verdünnte Säuren nicht gelöst wird.

Kobaltsilicate. Schmilzt man eine Kobaltverbindung mit Glas, so wird letzteres dunkelblau gefärbt, und bildet fein gestossen ein blaues Pulver, das unter dem Namen Smalte als Farbe Anwendung findet.

Im Grossen gewinnt man die Smalte durch Schmelzen von Kobalterzen mit Pottasche und Quarz, wobei das Kobalt mit Siliciumdioxyd und Kali ein Silicat (die Smalte) bildet, während die übrigen das Kobalt in seinen Erzen begleitenden Metalle, wie Wismuth, Arsen und namentlich Nickel, sich als metallischer Regulus abscheiden; derselbe wird Kobaltspeise genannt und dient zur Darstellung von Nickel.

Glüht man Kobaltoxyd mit Thonerde, so erhält man eine dunkelblaue Masse — das Kobaltultramarin oder Thenard's Blau. Durch Glühen von Kobaltoxyd mit Zinkoxyd wird eine grüne Farbe, der sog. grüne Zinnober gewonnen.

Oxydverbindungen des Kobalts.

Kobaltoxyd Co_2O_3 hinterbleibt beim Glühen von Kobaltonitrat als schwarzes Pulver, das in der Rothgluth in Kobaltoxydoxydul Co_3O_4, in der Weissgluth aber in Kobaltoxydul übergeht. Das Hydroxyd $Co_2(OH)_6$ scheidet sich als dunkelbraunes Pulver aus, wenn man in die mit Natronlauge versetzte Lösung eines Kobaltoxydulsalzes Chlor leitet.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Oxyd und Hydroxyd, wird unter Entwicklung von Sauerstoff das Oxydulsalz gebildet. Mit Salzsäure erwärmt entwickeln sie Chlor: $Co_2O_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + 3H_2O + Cl_2$. In verdünnter, kalter Salzsäure löst sich das Kobaltihydroxyd fast ohne Chlorentwicklung; in der Lösung ist wahrscheinlich Co_2Cl_6 enthalten, das sich aber beim Verdunsten derselben in $2CoCl_2$ und Cl_2 zersetzt.

Kobaltoxydoxydul $Co_3O_4 = Co_2O_3.CoO$, das dem Magneteisenstein Fe_3O_4 entspricht, entsteht beim Glühen der Sauer-

stoffverbindungen des Kobalts und bildet ein schwarzes Pulver.

Fügt man zu der mit Essigsäure angesäuerten Lösung eines Kobaltoxydulsalzes Kaliumnitrit (NO_2K), so wird Stickstoffoxyd frei und nach einiger Zeit scheidet sich das Doppelsalz $(NO_2)_6Co_2.6NO_2K + nH_2O$ als gelbes, krystallinisches Pulver aus. Diese Reaction ist für das Kobalt sehr charakteristisch und dient zur Trennung desselben vom Nickel.

Kobaltaminverbindungen. Das Kobalt vermag mit Ammoniak eine Reihe eigenthümlicher Verbindungen zu bilden, in denen es in der Oxydstufe enthalten ist; die Structur dieser Verbindungen ist noch nicht aufgeklärt. Fügt man zu der Lösung von Kobaltchlorür ($CoCl_2$) Ammoniak, so löst sich das anfangs gefällte Hydroxyd im überschüssigen Ammoniak wieder auf. Lässt man diese Lösung an der Luft stehen, so geht die anfangs braune Farbe derselben allmählig in eine rothe über. Fügt man dann zu der Lösung concentrirte Salzsäure, so wird ein ziegelrothes, krystallinisches Pulver gefällt von der Zusammensetzung $Co_2Cl_6.10NH_3 + 2H_2O$, das Roseokobaltchlorid benannt ist. Kocht man aber die rothe Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich ein rothes Pulver — das Purpureokobaltchlorid $Co_2Cl_6.10NH_3$ aus. Wenn die ammoniakalische rothe Lösung viel Salmiak enthält, so wird durch Salzsäure eine gelbbraune Verbindung — das Luteokobaltchlorid $Co_2Cl_6.12NH_3$ gefällt.

Aehnliche Verbindungon bilden auch andere Salze des Kobalts, wie das Sulfat und Nitrat, z. B. $Co_2(NO_3)_6.10NH_3$ — Roseokobaltnitrat.

Cyanverbindungen des Kobalts. In den Oxydulsalzen des Kobalts bringt Cyankalium einen hellbraunen Niederschlag von Kobaltocyanid $Co(CN)_2$ hervor, der sich in überschüssigem Cyankalium auflösst. Die Lösung absorbirt an der Luft Sauerstoff und bildet Kobalticyankalium $Co_2(CN)_{12}K_6$, das dem Ferricyankalium $Fe_2(CN)_{12}K_6$ entspricht. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt das Kobalticyankalium in farblosen, rhombischen Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. Schwefelsäure fällt aus der concentrirten Lösung Kobalticyanwasserstoff $Co_2Cy_{12}H_6$, der in Nadeln krystallisirt.

Nickel.

Ni = 59.

In gediegenem Zustande findet sich das Nickel in Meteorsteinen; seine wichtigsten Erze sind das Kupfernickel NiAs und der Nickelglanz $NiS_2.NiAs_2$ (welcher dem Kobaltglanz analog zusammengesetzt ist). In seinen Erzen wird das Nickel stets von Kobalt begleitet, wie auch umgekehrt Kobalt meistens von Nickel begleitet wird. Die Abscheidung des Nickels aus seinen Erzen, wie auch aus der Kobaltspeise (Seite 401) ist sehr complicirt. Im Handel kommt das Nickel in würfelähnlichen Stücken vor; dieselben enthalten ausser Nickel stets Kupfer, Wismuth und andere Metalle. Zur Gewinnung chemisch reinen Nickels glüht man sein oxalsaures oder kohlensaures Salz im Wasserstoffstrom.

Das Nickel ist fast silberweiss, stark glänzend und sehr zähe. Das specif. Gewicht des reducirten Nickels beträgt 9,1, dasjenige des geschmolzenen 8,8. Es schmilzt etwas niedriger als das Eisen, und wird wie dieses vom Magneten angezogen. An der Luft verändert sich das Nickel nicht; in Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich nur schwierig, sehr leicht aber in Salpetersäure.

Das Nickel bildet vorherrschend Oxydulverbindungen der Form NiX_2; das Nickeloxyd Ni_2O_3 verhält sich wie ein Hyperoxyd und bildet keine entsprechenden Salze.

Nickelhydroxyd $Ni(OH)_2$ wird aus den Lösungen der Nickelsalze durch Alkalien als hellgrüner Niederschlag gefällt, der sich in Ammoniak mit blauer Farbe löst. Beim Erhitzen geht es in graues Nickeloxydul NiO über.

Nickelchlorür $NiCl_2$ krystallisirt mit $6H_2O$ in grünen monoklinen Prismen, die beim Erhitzen Wasser verlieren und gelb werden.

Nickelcyanür $Ni(CN)_2$ wird aus den Lösungen der Nickelsalze durch Cyankalium als grünlicher Niederschlag gefällt, der in überschüssigem KCN löslich ist. Aus der Lösung krystallisirt das Doppelcyanid $NiCy_2.2KCy + H_2O$, das durch Säuren leicht zerlegt wird. Cyanverbindungen, welche den zusammengesetzten Cyaniden des Eisens und Kobalts entsprächen, sind für das Nickel nicht bekannt.

Nickelsulfat $SO_4Ni + 7H_2O$ krystallisirt in grünen, rhombischen Prismen, ist mit den Sulfaten der Metalle der Magnesiumgruppe isomorph und bildet analoge Doppelsalze.

Nickelsulfür NiS wird aus den Nickelsalzen durch Schwefelalkalien als schwarzer Niederschlag gefällt.

Nickeloxyd Ni_2O_3 und das **Hydroxyd** $Ni_2(OH)_6$ sind den entsprechenden Kobaltverbindungen ganz ähnlich; beim Erwärmen mit Salzsäure entwickeln sie Chlor.

Das Nickel wird zu einigen Legirungen verwandt. Das Argentan oder Neusilber besteht gewöhnlich aus 50% Kupfer, 25% Nickel und 25% Zink. Je mehr in der Legirung Nickel enthalten ist, um so weisser, härter und politurfähiger erscheint sie.

Gruppe der Platinmetalle.

Zu den Platinmetallen gehören Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium — die beständigen Begleiter des Platins in seinen Erzen. Wir sahen, dass diese Metalle in zwei Gruppen zerfallen (Seite 386): in die Gruppe der leichten Platinmetalle und die Gruppe der schweren Platinmetalle, welche höhere Atomgewichte und specifische Gewichte besitzen:

Ru 104 sp. G. 11,4	Rh 104 sp. G. 12,1	Pd 106 sp. G. 11,8	
Os 196 „ „ 21,4	Jr 197 „ „ 22,7	Pt 198 „ „ 21,1*)	

Die Beziehungen dieser Metalle zu einander sind ganz ähnliche, wie die der Metalle der Eisengruppe, und zeigen dieselben in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften mit den entsprechenden Gliedern der Eisengruppe (vgl. Seite 386) eine grosse Aehnlichkeit. Aehnlich dem Eisen besitzen Osmium und Ruthenium eine graue Farbe, sind sehr schwer schmelzbar und oxydiren sich leicht an der Luft. Palladium und Platin dagegen besitzen, ähnlich dem Nickel, eine fast

*) Vgl. S. 368, Anmerkung.

silberweisse Farbe, sind leichter schmelzbar und werden durch Sauerstoff nicht oxydirt. In chemischer Beziehung äussern Osmium und Ruthenium, gleich dem Eisen, eine zugleich metalloide Natur, indem ihre höchsten Sauerstoffverbindungen Säuren bilden. Ihre Verbindungen zeigen vollen Parallelismus mit den Eisenverbindungen:

II	IV	IV	VI
OsO	Os_2O_3	OsO_2	(OsO_3)
Osmium-oxydul	Osmium-oxyd	Osmium-dioxyd	Osmium-trioxyd
RuO	Ru_2O_3	RuO_2	(RuO_3)
Ruthenium-oxydul	Ruthenium-oxyd	Ruthenium-dioxyd	Ruthenium-trioxyd.

Die Säureanhydride OsO_3 und RuO_3 sind nicht bekannt, wohl aber die von den entsprechenden Säuren OsO_4H_2 (Osmiumsäure) und RuO_4H_2 (Rutheniumsäure) derivirenden Salze. Ausserdem zeigen Osmium und Ruthenium noch eine höchste Oxydationsstufe OsO_4 (Ueberosmiumsäureanhydrid) und RuO_4 (Ueberrutheniumsäureanhydrid), die für das Eisen nicht bekannt ist; in derselben erscheinen diese Metalle achtwerthig.

Rhodium und Iridium bilden, gleich dem Kobalt, keine säureartigen Verbindungen. Ihre Verbindungen entsprechen den Formen:

II	IV	IV
RhO	Rh_2O_3	RhO_2
Rhodium-oxydul	Rhodium-oxyd	Rhodium-dioxyd.

Die Oxydverbindungen sind die beständigeren.

Palladium und Platin endlich sind relativ mehr basischer Natur, indem ihre Oxydulverbindungen PdX_2 und PtX_2 verhältnismässig beständiger sind, als die Oxydverbindungen PdX_4 und PtX_4. Das Palladium vermag ausserdem noch ein niedrigeres Oxyd, das Palladiumsuboxyd Pd_2O zu bilden, in welchem es sich dem Silber nähert.

Die Platinmetalle finden sich fast ausschliesslich in gediegenem Zustande in dem sog. *Platinerze*, das meistens in kleinen metallischen Körnern im angeschwemmten Sande weniger Gegenden (in Kalifornien, Australien, auf der Insel Sumatra und namentlich am Ural) vorkommt. Man gewinnt

das Platinerz, ähnlich wie das Gold, durch Schlämmen des platinführenden Sandes mit Wasser, wobei die leichtern erdigen Theile hinweggeführt werden. Das Platinerz enthält gewöhnlich 50—80% Platin, ausserdem Palladium (bis zu 2%), Iridium (bis 7%), Osmium (1½%) und Ruthenium (1½%), und meist noch verschiedene andere Metalle, wie Gold, Kupfer, Eisen.

Die Trennung der Platinmetalle wird gewöhnlich in folgender Weise ausgeführt. Durch verdünntes Königswasser wird zuerst dem Platinerz Gold entzogen. Alsdann wird dasselbe mit concentrirtem Königswasser behandelt, wobei Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und ein Theil des Iridiums gelöst werden; es hinterbleiben metallische Körner oder Blättchen einer Legirung von Osmium und Iridium (der Platinrückstand). Zu der Lösung wird sodann Chlorammonium gefügt, wodurch Platin und Iridium als Doppelchloride gefällt werden. Durch Glühen des Niederschlages erhält man eine schwammartige Masse von Iridiumhaltigem Platin (Platinschwamm), welche direct zur Anfertigung von Platingefässen benutzt wird. Die von den unlöslichen Doppelchloriden abfiltrirte Lösung enthält Palladium, Rhodium und Ruthenium, welche durch Eisen als ein metallisches Pulver gefällt werden; ihre weitere Trennung wird dann nach verschiedenen Methoden bewerkstelligt.

Zur Herstellung von Platingegenständen diente früher ausschliesslich der Platinschwamm; derselbe wurde in Formen gepresst, dann geglüht und ausgehämmert. Gegenwärtig benutzt man die Schmelzbarkeit des Platins im Knallgasgebläse und giesst das geschmolzene Platin in Formen.

Vermittelst des Knallgasgebläses lässt sich auch direct aus dem Platinerz Iridium- und Rhodium-haltiges Platin ausschmelzen; Osmium und Ruthenium verbrennen hierbei grösstentheils. Ein Gehalt an Iridium und Rhodium macht das Platin härter und widerstandsfähiger gegen viele Reagentien.

Ruthenium und Osmium.

$Ru = 104{,}4 \quad Os = 199.$

Das Ruthenium besitzt eine stahlgraue Farbe; es ist hart, brüchig und sehr schwer schmelzbar. In pulverförmigem Zustande oxydirt es sich beim Glühen an der Luft zu RuO und Ru_2O_3. In Säuren ist es unlöslich; durch Königswasser wird es nur schwierig gelöst. Mit Kaliumhydroxyd und Salpeter geschmolzen, bildet es rutheniumsaures Kalium RuO_4K_2.

Erhitzt man Ruthenium in Chlorgas, so ensteht Rutheniumdichlorid $RuCl_2$, als ein schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver. Das Sesquichlorid Ru_2Cl_6 wird durch Auflösen von $Ru_2(OH)_6$ in Salzsäure erhalten und bildet eine gelbe, krystallinische Masse, die an der Luft zerfliesst. Mit Chlorkalium und Chloraammonium bildet es krystallinische Doppelchloride z. B. $Ru_2Cl_6.4KCl$. Das Tetrachlorid $RuCl_4$ ist nur in Doppelsalzen bekannt.

Rutheniumoxydul RuO, das Sesquioxyd Ru_2O_3 und das Dioxyd RuO_2 entstehen beim Glühen von Ruthenium an der Luft als schwarze Pulver, die in Säuren unlöslich sind.

Die Hydroxyde $Ru_2(OH)_6$ und $Ru(OH)_4$ entstehen durch Einwirkung der Alkalien auf die entsprechenden Chloride und sind in Säuren leicht löslich.

Rutheniumsäure RuO_4H_2 ist in freiem Zustande nicht bekannt. Ihr Kaliumsalz RuO_4K_2 wird durch Schmelzen von Ruthenium mit Kaliumhydrat und Salpeter erhalten; es löst sich in Wasser mit orangegelber Farbe. Leitet man durch die Lösung Chlorgas, so scheidet sich Rutheniumtetroxyd RuO_4 (Ueberrutheniumsäure-anhydrid) als eine goldgelbe krystallinische Masse aus. Dasselbe siedet bei ungefähr 100° und bildet einen gelben Dampf, dessen Geruch dem des Stickstoffdioxyd NO_2 ähnlich ist. Durch Wasser wird es unter Bildung von $Ru_2(OH)_6$ zersetzt.

Das Osmium ist dem Ruthenium sehr ähnlich. Es ist selbst im Knallgasgebläse nicht schmelzbar, sondern sintert nur etwas zusammen. Als feines Pulver verbrennt es beim Glühen an der Luft zu OsO_4. Auch durch Salpetersäure und Königswasser wird es zu Ueberosmiumsäure-anhydrid oxydirt.

Die Verbindungen $OsCl_2$ und OsO, Os_2Cl_6 und Os_2O_3, OsO_2 und $OsCl_4$ sind den entsprechenden Verbindungen des Rutheniums sehr ähnlich. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Salpeter entsteht osmiumsaures Kalium OsO_4K_2, das aus der wässerigen Lösung mit $2H_2O$ in dunkelvioletten Octaëdern krystallisirt.

Die beständigste und sehr charakteristische Verbindung des Osmiums ist das Osmiumtetroxyd OsO_4 (Ueberosmiumsäureanhydrid), welches durch Glühen von Osmium an der Luft oder durch Einwirkung von Chlor auf Osmium bei Gegenwart von Wasser erhalten wird. Es krystallisirt in grossen farblosen Prismen, die etwas unter 100° schmelzen und bei etwas höherer Temperatur destilliren. Es besitzt einen sehr scharfen, durchdringenden Geruch, der dem des Chlorschwefels ähnlich ist. Reducirende und organische Substanzen fällen aus demselben pulverförmiges Osmium; es beruht hierauf seine Anwendung in der Mikroskopie.

Weder OsO_4 noch RuO_4 geben entsprechende Salze.

Rhodium und Iridium.

$Rh = 104 \quad Ir = 198.$

Rhodium und Iridium besitzen eine mehr weisse Farbe und sind leichter schmelzbar, als Ruthenium und Osmium. In reinem Zustande werden sie von Säuren oder Königswasser nicht angegriffen; mit Platin legirt lösen sie sich aber in letzterem.

Das Rhodium bildet drei Oxyde RhO, Rh_2O_3 und RhO_2, von denen Rh_2O_3 mit Säuren Salze bildet. RhO_2 entsteht beim Glühen von Rhodium mit Salpeter.

Von den Chloriden des Rhodiums ist nur Rh_2Cl_6 bekannt. Es entsteht beim Erhitzen von Rhodium in Chlorgas als eine braunrothe Masse, und bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle gut krystallisirende, rothgefärbte Doppelsalze.

Das Iridium bildet ganz analoge Verbindungen: IrO, Ir_2O_3, IrO_2 und $IrCl_2$, Ir_2Cl_6, $IrCl_4$. Das Sesquichlorid Ir_2Cl_6, durch Glühen von Iridium in Chlorgas erhalten, bildet eine olivengrüne, krystallinische Masse, die in Wasser und Säuren unlöslich ist. Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet es Doppelsalze, z. B. $Ir_2Cl_6.6KCl + 6H_2O$, die sich aus Wasser in grünen Krystallen ausscheiden. Dieselben entstehen durch Einwirkung von SO_2 auf die Doppelsalze von $IrCl_4$.

Iridiumtetrachlorid $IrCl_4$ entsteht beim Auflösen von Iridium oder dessen Oxyden in Königswasser und hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung als eine schwarze Masse, die in Wasser leicht löslich ist (mit rother Farbe). Fügt man zu der Lösung Chlorkalium oder Chlorammonium, so werden Doppelchloride gefällt, z. B. $IrCl_4.2NH_4Cl$, die mit den Doppelchloriden des Platins isomorph sind. Kocht man die Lösung von $IrCl_4$ mit Kalilauge, so wird $Ir(OH)_4$ gefällt.

Palladium.

Pd = 106,6.

Das Palladium findet sich, ausser im Platinerz, auch mit Gold legirt (in Brasilien) und in einigen selenhaltigen Erzen (am Harz). Es hat eine silberweisse Farbe und ist etwas leichter schmelzbar als Platin. In feinzertheiltem Zustande löst es sich beim Kochen in concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. Beim Glühen an der Luft wird es anfangs durch Oxydation matt, bei höherer Temperatur wird jedoch die Oberfläche wieder metallisch.

Das Palladium besitzt die eigenthümliche Eigenschaft Wasserstoff in beträchtlicher Menge zu absorbiren. Die Absorption des Wasserstoffs durch Palladium findet beim Erwärmen statt; bequemer aber erreicht man dieselbe auf folgende Weise. Man zersetzt Wasser durch den galvanischen Strom, indem man als negative Electrode ein Palladiumblech anwendet. Der frei werdende Wasserstoff wird dann vom Palladium aufgenommen (bis zu 960 Volumen); hierbei dehnt sich das Palladium aus (um $^1/_{10}$ seines Volums), wird specifisch leichter, behält aber ganz das metallische Aussehen. Nach Untersuchungen von Debray bildet sich hierbei die Verbindung Pd_2H, welche noch Wasserstoff gelöst enthält. An der Luft erhitzt sich das Wasserstoffpalladium, indem der Wasserstoff zu Wasser oxydirt wird. Das Wasserstoffpalladium wirkt stark reducirend, ähnlich wie nascirender Wasserstoff. Beim Erhitzen entweicht aller Wasserstoff. In der Rothgluth lässt Palladium Wasserstoff noch leichter durchgehen als das Platin.

Bringt man Palladium in die Flamme einer Spirituslampe, so beschlägt es mit Russ; es beruht dies darauf, dass Palladium den Kohlenwasserstoffverbindungen der Flamme Wasserstoff entzieht, wodurch Kohlenstoff frei wird.

Das Palladium bildet zwei Reihen von Verbindungen; die Oxydulverbindungen PdX_2 und die Oxydverbindungen PdX_4. Die erstern sind gut charakterisirt und zeichnen sich durch Beständigkeit aus.

Palladiumchlorür $PdCl_2$ hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung von Palladium in Königswasser als eine braune Masse,

die an der Luft zerfliesst. Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet es leicht lösliche, krystallinische Doppelsalze, z. B. $PdCl_2.2KCl$.

Palladiumjodür PdJ_2 wird aus den Lösungen der Oxydulsalze durch Jodkalium als schwarzer, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag gefällt.

Palladiumoxydul PdO hinterbleibt beim vorsichtigen Erhitzen des Nitrates als schwarzes Pulver, das sich in Säuren nur schwierig löst. Beim Glühen verliert es Sauerstoff und bildet Palladiumsuboxyd Pd_2O.

Durch Auflösen von Palladium in Schwefelsäure oder Salpetersäure erhält man die entsprechenden Salze. Das Sulfat $SO_4Pd + 2H_2O$ bildet braune Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind; durch viel Wasser wird es zersetzt.

Palladiumchlorid PCl_4 bildet sich beim Auflösen von Palladium in Königswasser, zersetzt sich aber beim Verdampfen der Lösung in $PdCl_2$ und Cl_2. Fügt man zu der Lösung Chlorkalium oder Chlorammonium, so krystallisiren schwerlösliche rothe Doppelchloride, die den entsprechenden Doppelchloriden des Platins ganz ähnlich sind.

Platin.

Pt = 198.

Die Abscheidung des Platins aus dem Platinerz wurde Seite 406 beschrieben. Das metallische Platin besitzt eine graulich weisse Farbe und das specif. Gewicht 21,5. Es ist sehr zähe und geschmeidig und lässt sich in sehr dünnen Draht ausziehen und in Blech walzen. In starker Hitze erweicht es ohne zu schmelzen und lässt sich dann leicht schweissen; im Knallgasgebläse schmilzt es und ist etwas flüchtig. Beim Schmelzen absorbirt Platin Sauerstoff, welchen es beim Erkalten wieder entweichen lässt (ähnlich verhält sich das Silber). Auch bei gewöhnlicher Temperatur condensirt das Platin auf seiner Oberfläche Sauerstoff, namentlich in fein zertheiltem Zustande als Platinmohr und Platinschwamm. Ersteres wird als sehr feines, schwarzes Pulver

erhalten wenn man zu der Lösung von Platinchlorid reducirende Substanzen, wie Zink, hinzufügt; es absorbirt bis zu 250 Volumen Sauerstoff. Der Platinschwamm hinterbleibt als sehr poröser Schwamm beim Glühen von $PtCl_4.2NH_4Cl$. Auf dieser Eigenschaft des Platins, Sauerstoff zu condensiren beruht, wie wir gesehen haben, die Einleitung verschiedener Reactionen: so entzündet sich Wasserstoff an der Luft, wenn man ihn auf Platinschwamm leitet; Schwefeldioxyd verbindet sich bei 100° mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd. In der Rothgluth gestattet das Platin dem Wasserstoff freien Durchgang, während es für Sauerstoff und andere Gase nicht durchdringlich ist.

Durch Säuren wird Platin nicht angegriffen; es löst sich nur in freies Chlor entwickelnden Flüssigkeiten, wie Königswasser. In Folge dieser Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, ferner seiner Unveränderlichkeit beim Glühen und seiner Schwerschmelzbarkeit wegen dient das Platin als unersetzbares Material zur Anfertigung chemischer Tiegel, Schalen, von Draht und dergl. Die Anwesenheit von Iridium, welches meistens im gewöhnlichen Platin enthalten ist, erhöht noch seine Beständigkeit.

Durch die Hydroxyde, Sulfide und Cyanide der Alkalimetalle wird das Platin in der Rothgluth stark angegriffen. Mit Phosphor, Arsen und mit vielen Schwermetallen, namentlich mit Blei, bildet das Platin leicht schmelzbare Legirungen; auch werden viele Schwermetalle aus ihren Salzen durch Platin reducirt. Es dürfen daher solche Substanzen nicht in Platintiegeln erhitzt werden.

Das Platin bildet, gleich dem Palladium, Oxydul- (PtX_2) und Oxydverbindungen (PtX_4); in ersteren ist es mehr basischer, in letzteren mehr säureartiger Natur.

Platinchlorid $PiCl_4$ entsteht beim Auflösen von Platin in Königswasser und hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung als eine rothbraune, krystallinische Masse, die an der Luft leicht zerfliesst. Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet es charakteristische Doppelchloride, z. B. $PtCl_4.2KCl$, die in Wasser schwerlöslich sind und daher beim Vermengen der Lösungen sich sogleich ausscheiden, in Gestalt eines kry-

stallinischen, gelben Pulvers. Das Ammoniumdoppelchlorid $PtCl_4 . 2NH_4Cl$ wird beim Glühen vollständig zersetzt und giebt dann den Platinschwamm.

Aehnliche unlösliche Doppelchloride bildet Platinchlorid auch mit den Chloriden von Rubidium, Caesium und Thallium, während das Natriumdoppelchlorid in Wasser leicht löslich ist. Bei 200° zerfällt $PtCl_4$ in $PtCl_2$ und Cl_2.

Fügt man zu der Lösung von Platinchlorid Natronlauge und übersättigt dann mit Essigsaure, so scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag von Platinhydroxyd $Pt(OH)_4$ aus. Dasselbe löst sich leicht in Säuren (mit Ausnahme von Essigsäure) unter Bildung von Salzen; die Sauerstoffsalze, wie $(SO_4)_2Pt$, sind sehr unbeständig. Das Platinhydroxyd besitzt aber auch einen säureartigen Charakter (Platinsäure), löst sich in Alkalien und bildet mit ihnen Salze. Dieselben entstehen auch beim Schmelzen von Platin mit Kalium- und Natriumhydroxyd. Das Baryumsalz $Pt\begin{cases}(OH)_2\\O_2Ba\end{cases} + 3H_2O$ wird aus Platinchlorid durch Barytwasser als gelber, krystallinischer Niederschlag gefällt. Der säureartigen Natur seines Hydroxydes nach nähert sich das Platin dem Golde. Leitet man durch die Lösung von Platinchlorid Schwefelwasserstoff, so wird Platindisulfid PtS_2 als schwarzer Niederschlag gefällt. Es löst sich in Schwefelalkalien unter Bildung von Sulfosalzen.

Platinchlorür $PtCl_2$ hinterbleibt beim Erhitzen von Platinchlorid auf 200° als ein grünes, in Wasser unlösliches Pulver. Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet es leicht lösliche Doppelsalze z. B. $PtCl_2 . 2NaCl$. Mit Kalilauge erwärmt, geht es in das Hydroxyd $Pt(OH)_2$ über.

Cyanverbindungen. Aehnlich dem Eisen und Kobalt bildet das Platin (wie auch die andern Platinmetalle) Doppelcyanide, die den Ferrocyanverbindungen (S. 397) entsprechen. Löst man Platinchlorür in Cyankaliumlösung, so krystallisirt beim Verdampfen der Lösung **Platincyankalium** $PtCy_4K_2 + 3H_2O$ in grossen Prismen, welche einen prachtvollen Dichroismus zeigen; im durchfallenden Licht sind sie gelb, im reflectirten blau. Es ist diese Verbindung als das Kaliumsalz der **Platin-**

cyanwasserstoffsäure $PtCy_4H_2$ zu betrachten, welche, aus ihren Salzen ausgeschieden, in goldgelben Nadeln krystallisirt. Ihre Salze mit den Schwermetallen werden durch doppelte Umsetzungen erhalten, und zeigen alle ein prachtvolles Farbenspiel.

Platinamidverbindungen. Aehnlich dem Kobalt bildet das Platin mit Ammoniak eine ganze Reihe von interessanten Verbindungen, welche als Platin-haltige Basen und deren Salze zu betrachten sind. Dieselben sind nach folgenden empirischen Formeln zusammengesetzt:

$$Pt(NH_3)_2X_2 \quad Pt(NH_3)_2X_4 \quad Pt(NH_3)_4X_2 \quad Pt(NH_3)_4X_4$$

wo X verschiedene Säurereste oder Halogenatome bezeichnet. Dieselben werden durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür erhalten. Durch Ersetzung der Säurereste durch Hydroxylgruppen entstehen aus ihnen Platin-haltige Basen, z. B. $Pt(NH_3)_4(OH)_2$, welche ihren chemischen Eigenschaften nach den Hydroxyden der Alkalimetalle ganz ähnlich sind. Aehnliche Aminverbindungen bilden auch die andern Platinmetalle. Die Natur und chemische Constitution dieser interessanten Verbindungen ist indessen noch nicht ganz aufgeklärt.

Die Spectralanalyse.

Wir sahen, dass verschiedene Körper, wenn sie in eine nicht leuchtende Flamme eingeführt werden, derselben eine charakteristische Färbung ertheilen. So färben Natriumverbindungen die Flamme gelb, Kaliumverbindungen violett, Thalliumverbindungen grün etc. Auf der Zerlegung der so entwickelten Lichtstrahlen, wie überhaupt jeden Lichtes, durch das Prisma und der Betrachtung des so gewonnenen Spectrums, beruht nun die im Jahre 1859 von Kirchhoff und Bunsen begründete Spectralanalyse, welche durch ihre wichtigen Anwendungen und ihre universelle Bedeutung eine der grössten wissenschaftlichen Errungenschaften aller Zeiten ausmacht.

Bekanntlich strahlt jeder zur Weissgluth erhitzte feste oder flüssige Körper (wie geschmolzenes Platin; ein im Knallgebläse erhitztes Kalkstück; die gewöhnliche Flamme, welche glühende Kohlentheilchen enthält) Lichtstrahlen jeder Brechbarkeit aus und giebt daher, wenn das Licht durch ein dreiseitiges Prisma gebrochen wird, ein continuirliches Spectrum, das alle Regenbogenfarben, vom Roth bis zum Violett aufweist. Glühende Gase und Dämpfe dagegen, deren Molecüle ungehinderte Schwingungen ausführen können, strahlen Licht von einer bestimmten Brechbarkeit aus und geben daher Spectra, welche aus einzelnen hellen Linien bestehen. So besteht das Spectrum der gelben Natriumflamme aus einer sehr hellen, gelben Linie, welche bei einiger Vergrösserung als aus zwei, sehr nahe bei einander liegenden Linien bestehend erkannt wird. Diese Reaction ist so empfindlich, dass mittelst derselben noch $^1/_{3,000,000}$ Milligramm Natrium aufgefunden werden kann. Das violette Kaliumlicht giebt ein Spectrum, das aus einer rothen und einer blauen Linie besteht. Das carmoisinrothe Strontiumlicht zeigt im Spectrum mehrere einzelne rothe und eine blaue Linie (vgl. die Spectraltafel). Jede dieser Linien entspricht einem ganz bestimmten Brechungscoefficienten und nimmt daher im Spectrum eine ganz bestimmte relative Stellung ein.

Werden in eine Flamme verschiedene färbende Körper eingeführt, so verdeckt gewöhnlich die intensivere Färbung die weniger helle; im Spectrum dagegen zeigt jede einzelne Substanz die ihr eigenen hellen Linien, welche entweder zugleich auftreten, oder nach einander — entsprechend der Flüchtigkeit der verschiedenen Substanzen.

Zur Beobachtung der Spectren dient im Laboratorium der Fig. 62 abgebildete Spectralapparat.

In der Mitte des Apparates befindet sich das Flintglasprisma P. Die Röhre A ist an ihrem äusseren Ende mit einer verstellbaren verticalen Spalte versehen, vor welche die zu untersuchende Lichtquelle gestellt wird. Die eintretenden Lichtstrahlen werden durch eine Sammellinse in der Röhre A auf das Prisma gelenkt und die gebrochenen Strahlen (das Spectrum) durch das Fernrohr B beobachtet. Um die relative Lage der Spectrallinien zu bestimmen, dient

die Röhre *C*, welche an ihrem äusseren Ende eine durchsichtige horizontale Scala enthält. Stellt man vor die Scala

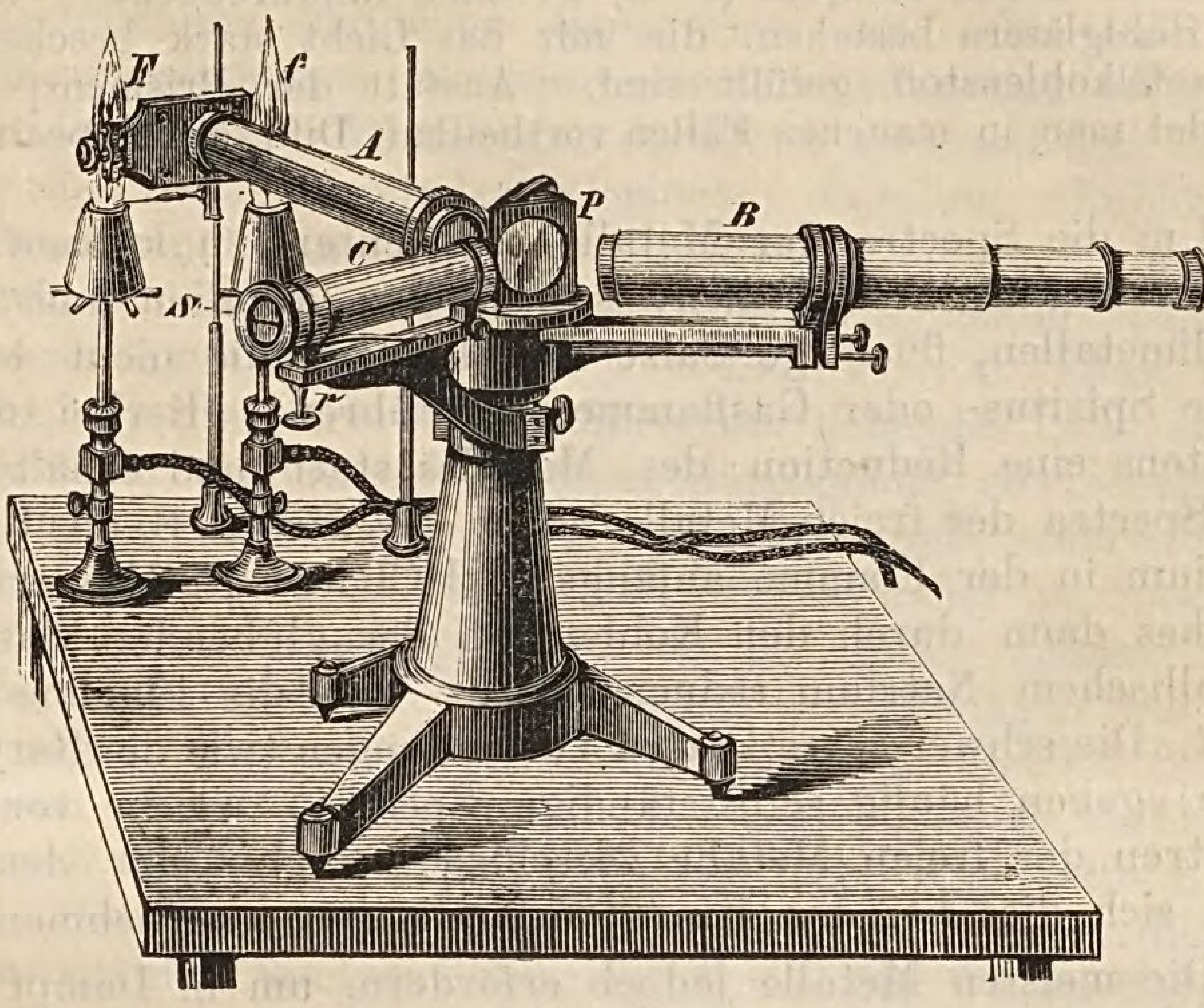


Fig. 62.

eine leuchtende Flamme, so werden die Theilstriche derselben von der Prismafläche reflectirt und gelangen in das Fernrohr *B*. Man sieht daher im Fernrohr gleichzeitig das zu untersuchende Spectrum und die Theilstriche der Scala, und kann somit die relative Stellung der Spectrallinien leicht bestimmen. Um gleichzeitig zwei Spectra untersuchen und mit einander vergleichen zu können, wird vor der einen Hälfte (der untern und obern) der Spalte der Röhre *A* ein dreiseitiges, rechtwinkliches Glasprisma befestigt, welches die Strahlen einer seitlichen Lichtquelle (*f* auf Fig. 62) durch die Röhre *A* auf das Prisma *P* lenkt. Man sieht dann im Fernrohr gleichzeitig zwei horizontale Spectra, eines über dem andern, und dazwischen die hellen Theilstriche der Scala.

Der beschriebene Spectralapparat ist der gewöhnlich in chemischen Laboratorien gebrauchte. Ausserdem existiren noch verschiedene andere Apparate, die speciellen Zwecken accomodirt

sind, — so zu Untersuchungungen unter dem Mikroscop, zur Beobachtung der Sonne und der Sterne. Zu genauen Beobachtungen, um recht detaillirte, breite Spectra zu erhalten, lässt man das Licht durch mehrere (3—9) Prismen hindurchgehen, welche aus Hohlgläsern bestehen, die mit das Licht stark brechendem Schwefelkohlenstoff gefüllt sind. Anstatt der Prismenspectren wendet man in manchen Fällen vortheilhaft Diffractionsspectra an.

Um die Spectra der Metalle beobachten zu können, genügt es in manchen Fällen, so bei den Alkalien und Erdalkalimetallen, flüchtige Salze derselben in die nicht leuchtende Spiritus- oder Gasflamme einzuführen. Hierbei findet meistens eine Reduction des Metalles statt und erhält man die Spectra der freien Metalle selbst. So wird z. B. das Chlornatrium in der Flamme anfangs in HCl und NaOH zersetzt, welches dann durch den Kohlenstoff der glühenden Gase zu metallischem Natrium reducirt wird, das die Flamme gelb färbt. Die schwer zersetzbaren Verbindungen (wie die Baryumsalze) geben häufig selbstständige Spectra, welche von den Spectren der freien Metalle verschieden sind; sehr deutlich lässt sich dies bei den Kupferverbindungen wahrnehmen.

Die meisten Metalle jedoch erfordern, um in Dampf verwandelt zu werden, weit höhere Temperaturen als die der Glasflamme. Um solche Metalle verdampfen und ihre Spectra beobachten zu können, lässt man electrische Funken zwischen Electroden überspringen, die aus diesen Metallen verfertigt sind; hierbei werden Spuren derselben glühend und verflüchtigt. Auf diese Weise können alle Metalle, selbst die am wenigsten flüchtigen, wie Gold, Eisen, Platin, untersucht werden. Die Spectra dieser Metalle sind meist sehr complicirt und zeigen eine grosse Anzahl einzelner Linien. So sind für das Eisen über 450 Linien festgestellt worden.

Auch die Spectra der elementaren Gase können in der Weise erhalten werden, dass man durch dieselben electrische Funken durchleitet, wobei die Funken verschieden gefärbt werden. So leuchtet Wasserstoff mit rothem Licht und zeigt im Spectrum eine hellrothe, eine blaue und eine grüne Linie. Stickstoff leuchtet in violettem Licht und giebt ein aus vielen Linien bestehendes Spectrum, unter denen besonders die violetten hervortreten. Bequemer lassen sich die Spectra der

Gase vermittelst der Geissler'schen Röhren beobachten, welche mit sehr verdünnten Gasen gefüllt sind, und durch die man den Inductionsstrom leitet.

Nach diesen Methoden kann man nun sehr leicht die einzelnen chemischen Elemente charakterisiren und selbst in Spuren auffinden. Vermittelst derselben sind seit dem Jahre 1860 vier neue chemische Elemente, Caesium, Rubidium, Thallium und Indium, entdeckt worden.

Ausser den eben beschriebenen directen, hellen Spectren giebt es noch dunkle Absorptionsspectra. Lässt man weisses, ein ununterbrochenes Spectrum gebendes Licht durch verschiedene durchsichtige Körper durchgehen, so absorbiren diese Körper Strahlen bestimmter Brechbarkeit, während sie alle übrigen hindurchlassen. Man erblickt daher im Spectroskop das Regenbogenspectrum durch dunkle Linien oder Streifen unterbrochen. So absorbiren die Lösungen von Didym- und Erbiumsalzen bestimmte Strahlen und bilden im Spectrum entsprechende dunkle Linien. Aehnlich verhalten sich auch Gase. Weisses Licht, das durch eine weite Luftschicht durchgegangen, zeigt im Spectrum mehrere dunkle Linien, die dem Stickstoff, Sauerstoff und den Wasserdämpfen eigenthümlich sind. In bedeutend höherem Grade aber ist diese Absorptionsfähigkeit allen glühenden Gasen oder Dämpfen eigen. Leitet man weisses, ein continuirliches Spectrum gebendes Licht, wie das Drummond'sche Kalklicht, durch die gelbe Natriumflamme (also durch glühende Natriumdämpfe), so erscheint in dem Regenbogenspectrum des weissen Lichtes eine dunkle Linie, welche ihrer Stellung nach genau der gelben Natriumlinie entspricht; die helle Natriumlinie erscheint somit in eine dunkle Linie verwandelt. Leitet man weisses Licht durch eine Kaliumflamme, so erscheinen im Spectrum zwei dunkle Linien, welche der rothen und der blauen Linie des Kaliumspectrums entsprechen. Man nennt solche Spectra umgekehrte Spectra der entsprechenden Metalle. Man vermag auf diese Weise die umgekehrten Spectra aller Elemente zu erhalten, welche genau den directen hellen Spectren derselben entsprechen. Der Grund dieser Erscheinungen liegt in dem von Kirchhoff deductiv aus der Undulationstheorie des Lichtes entwickelten Satze,

„das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen ist für alle Körper bei derselben Temperatur dasselbe.“ Danach absorbiren glühende Gase nur Strahlen eben der Brechbarkeit, welche sie aussenden. Lässt man z. B. durch die gelbe Natriumflamme helles weisses Licht durchgehen, so werden die gelben Strahlen desselben absorbirt und zurückgehalten, während alle übrigen Strahlen fast ungeschwächt durch die Natriumflamme hindurchgehen. Es werden daher in dem Regenbogenspectrum des weissen Lichtes die gelben Strahlen bestimmter Brechbarkeit fehlen; wenn nun die anderen gebrochenen Strahlen des weissen Lichtes heller sind, als die gelben Strahlen, welche von der Natriumflamme ausgehen, so wird die gelbe Natriumlinie relativ dunkel erscheinen — sie wird also als dunkle Linie auftreten.

Diese Erscheinungen haben der Spectralanalyse ein neues, weites Gebiet eröffnet, indem sie derselben die Erforschung der chemischen Natur der Sonne und der anderen Weltkörper zugänglich machten.

Bekanntlich ist das helle Regenbogenspectrum der Sonne von einer Menge dunkler Linien durchschnitten, welche nach ihrem Entdecker die Frauenhofer'schen Linien genannt werden. Die Erklärung dieser Linien ergiebt sich nach dem Vorhergehenden sehr einfach, wie von Kirchhoff gezeigt worden, aus folgender Hypothese über die Natur der Sonne. Die Sonne besteht aus einem festen oder flüssigen leuchtenden Kern, der von einer Atmosphäre von glühenden Gasen und Dämpfen umgeben ist. Alsdann muss das ununterbrochene Spectrum des glühenden Kernes von den dunklen Linien der umgekehrten Spectren derjenigen Gase und Dämpfe durchschnitten sein, welche sich in der Sonnenatmosphäre befinden. Eine genaue Vergleichung der Frauenhofer'schen Linien mit den Spectrallinien der verschiedenen Elemente hat ergeben, dass sich in der Sonnenatmosphäre hauptsächlich Eisen, Natrium, Magnesium, Calcium, Chrom, Nickel, Baryum, Kupfer, Zink und Wasserstoff befinden. So sind für alle 450 Linien des Eisenspectrums die entsprechenden dunklen Linien im Sonnenspectrum gefunden worden. Die Schlussfolgerung über die chemische Constitu-

tion der Sonne besitzt daher einen eben solchen, ja einen noch höheren Grad von Wahrscheinlichkeit, als sie vielen anderen Erkenntnissschlüssen eigen ist.

Die Untersuchung des Sonnenspectrums hat noch viele andere, auf der Sonnenoberfläche stattfindende Vorgänge aufgeklärt und dadurch eine ganze Sonnenmeteorologie begründet. Auch alle übrigen bis jetzt untersuchten Fixsterne haben eine ähnliche Constitution wie die Sonne. Dieselben geben Regenbogenspectra, welche von dunklen Linien durchschnitten sind; sie bestehen daher aus glühenden Kernen, welche von Dampfatmosphären umgeben sind. Dagegen zeigen die Spectra einiger Nebelflecke nur helle Linien; dieselben bestehen daher aus noch nicht condensirten, glühenden Dampfmassen.

Somit ist durch die Spectralanalyse das Gebiet der Chemie auf das ganze sichtbare Weltall ausgedehnt; andererseits ist durch die Chemie die Erkenntniss der kleinsten Theilchen der Substanz — der Molecüle und Atome angebahnt.

Verbesserungen.

Seite 29 Zeile 11 von oben statt $7^0,3$ lies $-7^0,3$.
» 155 u. 156 oben » Zink » Zinn.
» 220 Zeile 17 von oben » N_2O » NO.
» 269 » 17 » » » Kaliumhyperchlorit lies Kaliumhypochlorit.
» 291 » 14 von unten » $(NH_4)_2Sn$ lies $(NH_4)_2S_n$.

Alphabetisches Register.

A.

Absorptiometer 104.
Achat 228.
Acetylen 142.
Activer Sauerstoff 64.
Aequivalenz 142.
» der Kräfte 7.
Aequivalentgewichte 142.
Aethan 141.
Aethylen 141.
Aethylwasserstoff 141.
Aetzkali 266.
Aetznatron 276.
Affinität, chemische 8.
Alabaster 298.
Alaune 355, 363.
Alaunschiefer 364,
Alaunstein 363.
Algarothpulver 133.
Alkalien 263.
Alkalische Erden 292.
Allotropie 67.
Aluminate 361.
Aluminit 362.
Aluminium 357, 358.
Aluminiumbronze 359.
» -chlorid 359.
» -oxyd 360.
» -sulfat 362.
Amalgame 339.
Amalgamation des Silbers 321.
Ammoniak 109.
Ammoniakprocess 284.
Ammonium 114.
Ammoniumamalgam 388.
Ammoniumsalze 389.
Anatas 232.
Anhydride der Säuren 169.
Anhydridsäuren 186, 204, 228.
Anhydrit 298.
Antichlor 282.
Antimon 131.
Antimonchloride 133.
Antimonoxyd 215.
Antimonsäure 216.
Antimonsulfide 217.
Antimonyl 216.
Antozon 68.
Anthracit 138
Apatit 299.
Argentan 404.
Arragonit 301.
Arsen 127.
Arsenchlorür 131.
Arseniate 214.
Arsenik 211.
Arsenigsäureanhydrid 211.
Arsensäure 212.
Arsenspiegel 129.
Arsensulfide 214.
Arsenwasserstoff 128.
Asbest 313.
Atome 47, 55, 156.
Atomgewichte, 10, 157, 241.
Atomverbindungen 167.
Atomvolume 245.
Atomwärme 246.
Atomigkeit, s. Werthigkeit.
Athmen 222.
Atmosphäre 100, 108.
Aurate 338.
Auripigment 213.
Azote 102.

B.

Baryt 304.
Baryum 302, 292.
Baryumhyperoxyd 305.
Baryumsulfat 305.
Basen 36, 63.
Basicität der Säuren 169, 206.
Bauxit 360.
Bergkrystall 226.
Berliner Blau 398.
Beryllium 307, 313.
Bessemerstahl 390.
Bittererde 309.
Bittersalz 310.
Bitterwasser 72.
Blausäure 226.
Bleichen 27, 179.
Bleichkalk 296.
Blei 347.
Bleibaum 348.
Bleiglätte 349.
Bleiglanz 352.
Bleiglas 301.
Bleikammerkrystalle 183, 199.
Bleivitriol 351.
Bleiweiss 352.
Blutlaugensalz, gelbes 397.
» rothes 399.
Bor 233.
Borsäure 235.
Borax 286.
Borstickstoff 236.
Brauneisenstein 394.
Braunit 382.
Braunstein 384.
Brom 28.
Bromhydrat 29.
Bromsäure 175.
Bromwasserstoff 38.
Bronze 333.

C.

Cadmium 317, 307.
Caesium 275, 263.
Calcium 293.
Calciumoxyd 294.
Calciumcarbonat 300.
Calciumsulfat 298.
Calciumsulfide 302.
Calomel 340.
Carbonate 222.
Cassius Purpur 338.
Cement 295.
Cementstahl 390.
Cer 367.
Chamäleon, mineralisches 385.
Chemische Verwandtschaft 8.
» Energie 7.
» Structur 164.
Chilisalpeter 284.
Chlor 23.
Chloranhydride 187, 195, 209.
Chlorhydrat 26.
Chlorige Säure 172.
Chlorkalk 296.
Chlorknallgas 26.
Chlorjod 45.
Chlorkohlenstoff 147.
Chlorschwefel 93.
Chlorphosphor 125.
Chloroxyd 171.
Chlorsäure 173.
Chlorstickstoff 117.
Chlorwasserstoff 33.
Chrom 369.
Chromalaun 371.
Chromate 372.
Chromeisenstein 369.
Chromgelb 375.
Chromoxychlorid 375.
Chromsäure 372.
Chrysoberyll 362.
Coaks 138.
Coelestin 302.
Cuprammoniumsalze 332.
Cupriverbindungen 330.
Cuproverbindungen 329.
Cyan 226.
Cyankalium 268.
Cyansilber 325.
Cyanwasserstoff 226.

D.

Dampfdichte, s. Gasdichte.
Dialyse 227, 361.
Diamant 137.
Didym 367.
Diffusion der Gase 107.
Dolomit 312.
Dischwefelsäure 186.
Dissociation 74, 87, 126, 184, 198.
Drummonds Kalklicht 62.

E.

Eisen 388.
Eisenalaun 396.
Eisenglanz 394.
Eisenkies, s. Schwefelkies.
Eisenoxydverbindungen 394.
Eisenoxydulverbindungen 392.
Eisensäure 396.
Eisenvitriol 393.
Eismaschine von Carré 112.
Electrolyse der Salze 258.
Elemente 4, 240.
» Classification ders. 13, 237.
Entstehungszustand 27, 57, 109.
Erdalkalimetalle 292.
Erden 292.
Eudiometer 104.
Erbium 367.

F.

Fahlerz 321.
Fayence 365.
Feldspath 364.
Ferrocyanverbindungen 397.
Ferricyanverbindungen 399.
Flamme 142.
Flintglas 301.
Fluor 31.
Fluorwasserstoff 42.
Flusssäure 43.
Flussspath 296.
Frischprocess 390.

G.

Galmei 316.
Gase, Messen der 105.
» Diffusion der 107.
» Mechanische Theorie der 51, 75.
Gasdichten 49.
Gasvolume 51.
Gelbbleierz 376.
Glanzkobalt 399.
Glas 301.
Glaubersalz 279.
Glockenmetall 333.
Gold 335.
Goldpurpur 338.
Goldschwefel 214.
Goldsäure 338.
Graphit 137.
Grauspiessglanzerz 217.
Grubengas 139.
Guignet's Grün 371.
Gusseisen 388.
Gussstahl 390.
Gyps 298.

H.

Halogene 23, 32.
Halogenwasserstoffe 33, 43.
Haloidsäuren 37.
Haloidsalze 37.
Hausmannit 382.
Hirschhornsalz 290.
Höllenstein 325.
Hornsilber 324.
Hydrargillit 360.
Hydrate 63, 243.
Hydroxyde 63, 165, 242, 252.
Hydrogenium 14, 23, 257.
Hydroschweflige Säure 180.
Hydroxyl 163.
Hydroxylamin 116.
Hyper, s. Ueber.
Hypochlorite 171.
Hypophosphite 204.
Hyposulphite 189.

I und J.

Indium 266.
Iridium 404, 408.
Isländisches Spath 300.
Isomerie 67.
Jod 40.
Jodphosphonium 124.
Jodsäure 175.
Jodstickstoff 117.
Jodwasserstoff 39.

K.

Kalilauge 266.
Kalisalpeter 270.
Kalium 264.
Kaliumamid 274.
Kaliumoxyde 265.
Kaliumsalze 267—273.
Kaliumsulfide 273.
Kalk 294.
Kalkspath 300.
Kalkwasser 294.
Kaolin 364.
Kermes minerale 217.
Kesselstein 301.
Kieselerde 226.
Kieselfluorwasserstoff 153.
Kieselsäure 226.
Kieserit 310.
Knallgas 62.
Knallgold 338.
Knallsilber 323.
Kobalt 387, 399.
Kobaltaminverbindungen 402.
Kobaltcyanverbindungen 402.
Kobaltspeise 401.
Kobaltultramarin 401.
Kochsalz 277.
Kohle 137.
Kohlenoxyd 223.
Kohlensäure 219.
Kohlenwasserstoffe 139.
Kohlenstoffgruppe 136.
Königswasser 195.
Korund 360.
Kreide 300.
Kryolith 360.
Krystallwasser 73.
Krystalloide 227.
Kupfer 327, 319.
Kupferglanz 330.
Kupferoxydsalze 330.
Kupferoxydulsalze 329.
Kupferstein 327.
Kupfervitriol 331.
Kupferwasserstoff 330.

L.

Lanthan 367.
Lasurstein 365.
Legirungen 250.
Letternmetall 348.
Lithium 287.
Lösungen 72.
Luft 100.
Lustgas 203.
Luteokobaltchlorid 402.

M.

Magnesia 309.
Magnesit 312.
Magnesium 308.
Magneteisenstein 395.
Malachit 332.
Mangan 380.
Manganhyperoxyd 384.
Mangansäure 384.
Marmor 300.
Massicot 350.
Meerschaum 313.
Meerwasser 72.
Mercuriverbindungen 342.
Mercuroverbindungen 340.
Messing 333.
Metalle 4, 13, 240, 244.
Metalloide 4, 13, 240.
Metalloxyde 252.
Methan 139.
Metaphosphorsäuse 207.
Metaantimonsäure 215.

Metasäuren 192, 218.
Metazinnsäure 230.
Mineralwässer 72.
Molecül 55, 156.
Molecüle der Elemente 57, 67, 87, 120, 317.
Moleculartheorie 58.
Moleculare Verbindungen 167.
Molybdän 367, 376.
Molybdänglanz 376.
Molybdänsäure 377.
Mörtel 295.
Multiple Proportionen 48.
Musivgold 231.

N.

Natrium 276, 263.
Natriumhydroxyd 276.
Natriumcarbonat 282.
Natriumsulfat 279.
Natronlauge 277.
Natronsalpeter 284.
Natronwasserglas 287.
Neusilber 404.
Nickel 387, 403.
Nickelglanz 403.
Niob 134.
Nitrate 195.
Nitrogenium 102.
Nitrosylchlorür 196.
Nitrylchlorür 195.
Nordhäuser Vitriolöl 186.

O.

Organische Chemie 139.
Organische Verbindungen 138.
Osmium 407.
Oxydation 62.
Oxyde, basische 63.
» säurebildende 63.
Oxygenium 58.
Ozon 64.

P.

Palladium 404, 409.
Pattinsoniren 322.
Pentathionsäure 180.
Periodisches System 237.
Perjodate 243.
Permanentweiss 305.
Phosphate 207.
Phosphonium 124.
Phosphor 118.
Phosphorchloride 124.
Phosphorige Säure 205.
Phosphorit 299.
Phosphoroxychlorid 126.
Phosphorpentoxyd 208.
Phosphorsäure 206.
Phosphorsulfide 210.
Phosphorwasserstoffe 121.
Pinksalz 155.
Platin 404, 410.
Platinbasen 413.
Platinschwamm 22, 410.
Polysäuren 186, 228, 372.
Polykieselsäuren 228.
Porzellan 265.
Pottasche 272.
Praeparirsalz 230.
Purpureokobaltchlorid 402.
Pyrolusit 384.
Pyrosäuren, s. Polysäuren.
Pyrophosphorsäure 207.
Pyroschwefelsäure 186.

Q.

Quantivalenz 160, 166, 241.
Quarz 226.
Quecksilber 338.
Quecksilberoxydverbindungen 342.
Quecksilberoxydulverbindungen 340.

R.

Radicale, s. Reste.
Raseneisenstein 394.
Realgar 214.
Reduction 63.
Reste 162, 171.

Rhodium 404, 408.
Roseokobaltchlorid 402.
Rothbleierz 375.
Rotheisenstein 394.
Rothkupfererz 329.
Rothspiessglanzerz 217.
Rubidium 275, 263.
Rubin 360.
Ruthenium 407.
Rutil 232.

S.

Salmiak 289.
Salmiakgeist 111.
Salpeter 270.
Salpetersäure 193.
Salpetersäureanhydrid 196.
Salpetrige Säure 197.
Salzbilder 23.
Salze 37, 63, 169, 254, 257.
» basische 255.
Salzsäure 35.
Saphir 360.
Sassolin 236.
Sauerstoff 58, 96.
Säuren 36, 63, 169, 257.
Säureradicale 171.
Scheele's Grün 332.
Scheelit 378.
Schiesspulver 271.
Schlippe's Salz 218.
Schmiedeeisen 389.
Schnellloth 348.
Schwefel 84.
Schwefelchloride 93.
Schwefeldioxyd 178.
Schwefelkies 396.
Schwefelkohlenstoff 224.
Schwefeltrioxyd 181.
Schwefelsäure 181.
Schweflige Säure 180.
Schwefelwasserstoff 89.
Schwerspath 305.
Selen 94.
Selensäure 190.
Sicherheitslampe von Davy 147.
Silber 319, 321.
Silberglanz 326.
Silbernitrat 325.
Silberoxyde 323.
Silicate 228.
Silicium 148.
Siliciumchlorid 150.
Siliciumchloroform 151.
Siliciumdioxyd 226.
Siliciumfluorid 152.
Siliciumwasserstoff 149.
Smalte 401.
Smaragd 313.
Smirgel 360.
Soda 282.
Spatheisenstein 393.
Specifisches Gewicht der Gase 19, 50.
Specif. Gewicht der Metalle 245.
Specifische Wärme 246.
Spectralanalyse 413.
Speiskobalt 399.
Spinell 362.
Stahl 389.
Stalactite 301.
Stassfurter Salze 267, 310.
Status nascendi 27, 57.
Steinkohle 138.
Steinsalz 277.
Stickstoff 98, 135.
Stickstoffoxyd 200.
Stickstoffoxydul 202.
Stickstoffpentoxyd 196.
Stickstofftetroxyd 197.
Strontianit 302.
Strontium 302.
Structur, chemische 164.
Sublimat 342.
Suboxyde 254.
Substitution 148.
Sulfide 92.
Sulfosalze 214, 218.
Sulfurylchlorid 188.
Sumpfgas 139.
Superoxyde 254.

Superphosphat 300.
Sylvin 267.
Sympathetische Tinte 400.

T.

Tantal 134.
Talk 313.
Tellur 96.
Tellursäure 191.
Tellurwasserstoff 96.
Thallium 345.
Thalliumglas 347.
Thermische Atomgewichte 248.
Thierkohle 138.
Thon 364.
Thonerde 360.
Thorium 233.
Tinkal 286.
Titan 231.
Titaneisen 232.
Tombak 333.
Trithionsäure 189.
Turnbull's Blau 399.

U.

Ueberchlorsäure 174.
Ueberjodsäure 176.
Uebermangansäure 385.
Uebersättigte Lösungen 280.
Ultramarin 365.
Unterchlorige Säure 171.
Unterphosphorige Säure 205.
Unterschweflige Säure 189.
Uran 379.
Uranate 380.
Uranpecherz 379.

V.

Valenz 160.
Vanadin 134.
Verbindungen, bestimmte 72.
Verbindungen, atomistische 167.
» moleculare 167.
» unbestimmte 72, 250.
Verbindungstypen 320, 356, 368, 381.
Vergoldung 337.
Versilberung 326.
Vivianit 394.

W.

Wärmeeinheit 69.
Wärme, latente 70, 71.
» specifische 246.
Wasser 68.
Wasserstoff 14.
Wasserstoffhyperoxd 81.
Wasserstoffhypersulfid 92.
Weissbleierz 351.
Werthigkeit 160, 242.
Wismuth 134.
Witherit 303.
Wolfram 378.

Y und Z.

Yttrium 366.

Zink 307, 314.
Zinkstaub 315.
Zinkvitriol 316.
Zinkweiss 316.
Zinn 153.
Zinnbutter 155.
Zinnchloride 154.
Zinnober 344.
Zinnoxyde 228.
Zinnsalz 155.
Zinnsäure 230.
Zinnstein 229.
Zinnsulfide 230.
Zircon 233.

Druck von Carl Georgi in Bonn.

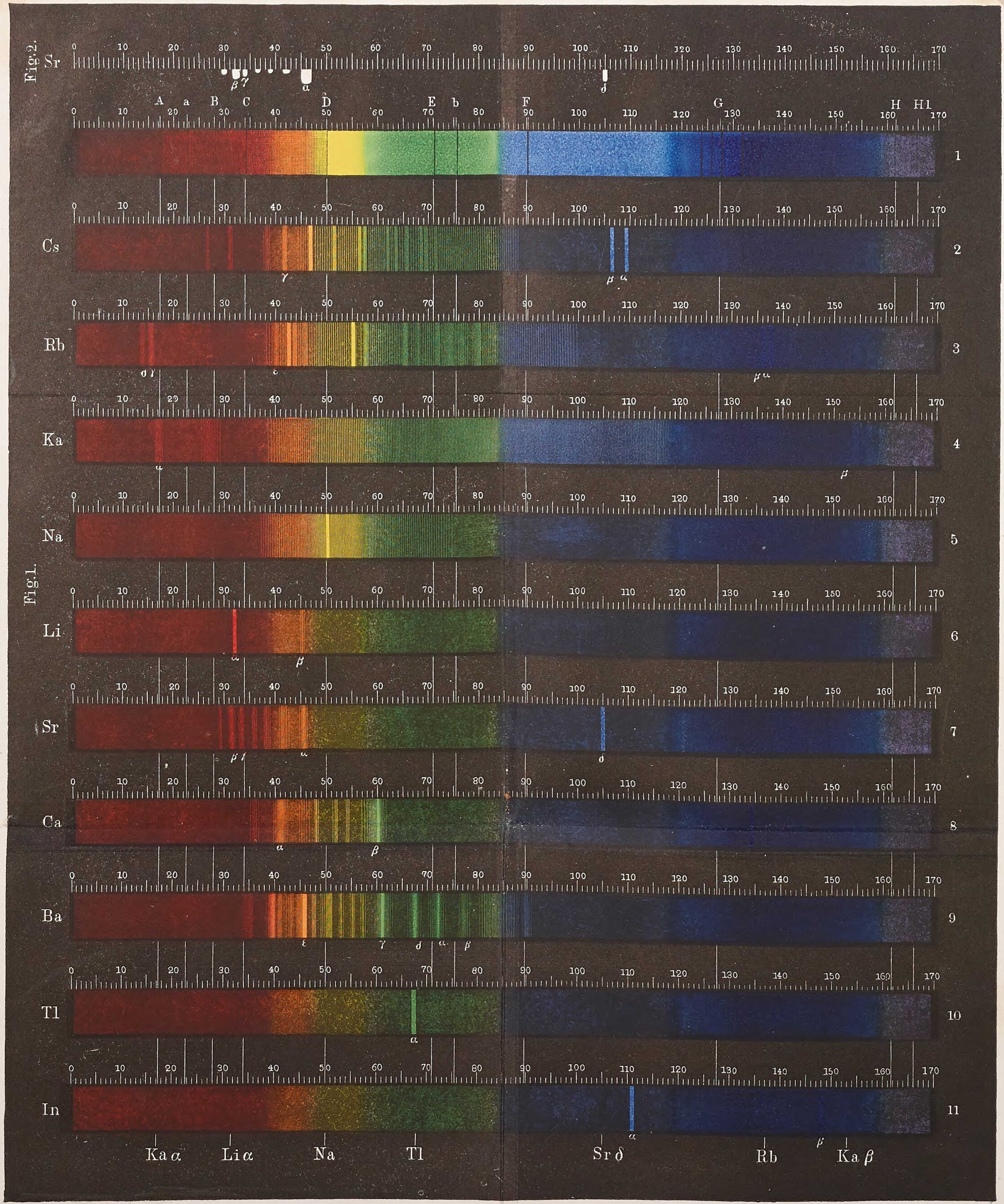


Fig. 2.
Sr
β γ α δ
A a B C D E b F G H H1
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170
Fig. 1.
Cs 2
γ β α
Rb 3
δ γ ε β α
Ka 4
α β
Na 5
Li 6
α β
Sr 7
β γ α δ
Ca 8
α β
Ba 9
ε γ δ α β
Tl 10
α
In 11
α β
1
Ka α
Li α
Na
Tl
Sr δ
Rb
Ka β

12 28

Bayerische StaatsBibliothek

Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Richter, Victor <<von>>,

Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie Wesentl. für Studierende auf Univ. u. polytechn. Schulen sowie zum Selbstunterricht

Bonn 1875

Bamberg, Staatsbibliothek -- Ch.o.136
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11438151-4